

Universidade Federal de Santa Catarina

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Caracterização do Sistema Poroso de Rochas
Selantes combinando-se Adsorção de Nitrogênio e
Intrusão de Mercúrio.

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Mayka Schmitt

Florianópolis
Outubro de 2009.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

**Caracterização do Sistema Poroso de Rochas Selantes combinando-se
Adsorção de Nitrogênio e Intrusão de Mercúrio.**

MAYKA SCHMITT

**Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção de título de
MESTRE EM ENGENHARIA**

ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
Sendo aprovada em sua forma final.

Prof. Celso Peres Fernandes, Dr. Eng. – **Orientador**

Prof. José Antônio Bellini da Cunha Neto, Dr. – **Coorientador**

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, DSc. – **Coordenador do Curso**

BANCA EXAMINADORA

Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr. Ing. – **Presidente**

Profa. Janaíde Cavalcante Rocha, Dra. Ing. – **Membro Externo**

Prof. João Cardoso de Lima, Dr. – **Membro**

Prof. Márcio Celso Fredel, Dr. Ing. – **Membro**

“Eu fico com a pureza da resposta das crianças
É a vida, é bonita e é bonita...

Viver! E não ter a vergonha de ser feliz
Cantar e cantar e cantar a beleza de ser
Um eterno aprendiz...

Ah meu Deus! Eu sei, eu sei
Que a vida devia ser bem melhor e será
Mas isso não impede que eu repita
É bonita, é bonita e é bonita...

E a vida! E a vida o que é? Diga lá, meu irmão
Ela é a batida de um coração
Ela é uma doce ilusão. Hê! Hô!...

E a vida ela é maravilha ou é sofrimento?
Ela é alegria Ou lamento?
O que é? O que é? Meu irmão...

Há quem fale que a vida da gente
É um nada no mundo, é uma gota, é um tempo
Que nem dá um segundo...

Há quem fale que é um divino
Mistério profundo é o sopro do criador
Numa atitude repleta de amor...

Você diz que é luxo e prazer
Ele diz que a vida é viver
Ela diz que melhor é morrer
Pois amada não é e o verbo é sofrer...

Eu só sei que confio na moça
E na moça eu ponho a força da fé
Somos nós que fazemos a vida
Como der, ou puder, ou quiser...

Sempre desejada por mais que esteja errada
Ninguém quer a morte só saúde e sorte...

E a pergunta roda e a cabeça agita
Eu fico com a pureza da resposta das crianças
É a vida, é bonita e é bonita...”

O QUE É, O QUE É? – Gonzaguinha
Composição: Gonzaguinha.

Àqueles que me inspiram a viver!

AGRADECIMENTOS

De maneira especial a Deus, pelo dom da vida.

A Lori e Ivanilda, meus pais, que com muito carinho me inspiram a buscar tudo o que quero.

A Christoffer que mesmo distante é tão importante na minha vida.

Aos meus orientadores, Prof. Celso Peres Fernandes e Prof. José Antônio Bellini da Cunha Neto, pelos ensinamentos, suporte e contribuição neste trabalho.

Aos membros da banca examinadora, Professora Janaíde Cavalcante Rocha, Professores Aloísio Nelmo Klein, João Cardoso de Lima e Márcio Celso Fredel, pessoas por mim admiráveis.

Ao CENPES/Petrobras e a CAPES, que me concederam o suporte financeiro e recursos necessários para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFSC, na pessoa de Ana Maria Maliska e Carlos A. S. de Oliveira, coordenadores no período do meu mestrado.

A todos os amigos do LMPT, presentes ou que por aqui passaram, obrigada pelo companheirismo, conversas e risadas (também extra laboratoriais, providenciadas muitas vezes por poucas cervejinhas).

SUMÁRIO

Capítulo 1. Introdução	1
1.1. Origem, Migração e Aprisionamento de Hidrocarbonetos.....	1
1.2. Definição de Rochas Selantes	4
1.3. Motivação e Objetivos do Trabalho	5
1.4. Escopo do Trabalho.....	7
Capítulo 2. Conceitos	9
2.1. Sólidos Porosos.....	9
2.2. A Classificação da Porosidade	10
2.2.1. Porosidade e Rochas Capeadoras	12
2.2.2. A Formação de Poros “com-garganta”	12
2.3. Área Superficial Específica	13
2.4. Permeabilidade Intrínseca	14
2.5. Molhabilidade e Pressão Capilar	16
2.6. Capacidade de Selagem e Pressão de Percolação Capilar	20
Capítulo 3. Técnicas Experimentais: Princípios e Utilização.....	23
3.1. Definição do Padrão de Massa Seca	23
3.2. Determinação da Densidade Aparente Seca.....	23
3.3. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)	24
3.3.1. A Equação de Washburn	25
3.3.2. Área Superficial e PIM.....	27
3.3.3. PIM e Rochas Selantes: Uso e Limitações.....	28
3.4. A Adsorção de Gases (AG).....	30
3.4.1. Introdução	30
3.4.2. Adsorção Gasosa e os Sólidos Porosos	31
3.4.3. A Condensação Capilar e a Equação de Kelvin	32
3.4.4. Aquisição e Classificação das Isotermas de Adsorção.....	36
3.4.5. Laços de Histerese e o Fenômeno TSE.....	39
3.4.6. Teorias de Adsorção	41

3.4.6.1.	A Teoria de Langmuir	41
3.4.6.2.	A Teoria BET	43
3.4.6.3.	A Teoria GAB	45
3.4.6.4.	O Modelo BJH	45
3.5.	Permeabilidade por “Pressure Pulse-Decay” (PPD).....	48
Capítulo 4.	Revisão dos Modelos de Permeabilidade.....	52
4.1.	Introdução	52
4.2.	O Modelo Carman-Kozeny.....	52
4.3.	O Modelo “Série-Paralelo” De Gaspari, 2006	55
Capítulo 5.	Materiais e Metodologia Experimental	57
5.1.	Origem das Amostras	57
5.1.1.	Características das Amostras	58
5.2.	Caracterização por Intrusão de Mercúrio.....	59
5.3.	Caracterização por Adsorção Gasosa N_2	60
5.4.	Caracterização da Permeabilidade PPD	61
Capítulo 6.	Resultados	63
6.1.	Introdução	63
6.2.	Resultados para as Curvas PIM e AGN_2	63
6.3.	Análise da Distribuição de Tamanho de Poros	70
6.3.1.	Resultados para a Adsorção N_2	70
6.3.2.	Resultados para a Intrusão de Mercúrio	72
6.3.3.	Metodologia para a determinação da Porosidade e DTP Totais	74
6.4.	Cálculo da Área Superficial Específica: PIM x AGN_2	84
6.5.	Previsão da Permeabilidade Intrínseca	86
Capítulo 7.	Conclusões e Sugestões	89
Referências Bibliográficas.....		94
Apêndice A.....		100
Apêndice B.....		102
Apêndice C		103

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: TRANSFORMAÇÃO TERMOQUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA E GERAÇÃO DO PETRÓLEO. FONTE: THOMAS, 2004.	2
FIGURA 2: CORTE IDEALIZADO DE UMA ARMADILHA ANTICLINAL MOSTRANDO AS RELAÇÕES ESPACIAIS DOS CAMINHOS DE MIGRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS. ADAPTADO DE: TISSOT & WELTE, 1984.	3
FIGURA 3: TESTEMUNHO DE ARENITO (A) E AMOSTRA DE ROCHA SELANTE UTILIZADA NO TRABALHO (B).....	4
FIGURA 4: DIFERENTES TIPOS DE POROS PRESENTES NOS MATERIAIS.	9
FIGURA 5: CONFIGURAÇÃO TÍPICA CAVIDADE PORO “COM-GARGANTA” MODIFICADO DE (FERNANDES, 1990).	13
FIGURA 6: ESQUEMA DE UM FLUIDO ESCOANDO EM UMA AMOSTRA CILÍNDRICA E POROSA.	15
FIGURA 7: POSSÍVEIS CONFIGURAÇÕES PARA UMA GOTA LÍQUIDA EM CONTATO COM UM SÓLIDO (ADAPTADO DE WOLF, 2006).	16
FIGURA 8: EQUILÍBRIO EM UMA LINHA DE CONTATO.....	18
FIGURA 9: SISTEMA ÁGUA-ÓLEO EM UM CAPILAR COM LÍQUIDO MOLHANTE (A) E COM VAPOR MOLHANTE (B). 18	
FIGURA 10: SISTEMA ÓLEO-ÁGUA-SÓLIDO EM UM TUBO CAPILAR.	20
FIGURA 11: ESTÁGIOS DA PERCOLAÇÃO CAPILAR DURANTE O ESCOAMENTO DE UM GÁS EM ROCHAS DE GRANULAÇÃO FINA. P_c É A DIFERENÇA ENTRE A PRESSÃO DE ENTRADA E A DE SAÍDA NO MEIO POROSO. (HILDENBRAND ET AL. 2002).	21
FIGURA 12: PRINCÍPIO DA TÉCNICA PIM, ONDE P_0 É A PRESSÃO INICIAL SOBRE A AMOSTRA.	25
FIGURA 13: PORO CILÍNDRICO CONTENDO MERCÚRIO.	26
FIGURA 14: DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS PIM PARA DIFERENTES MATERIAIS (LMPT – UFSC)	27
FIGURA 15: ESQUEMA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM MULTICAMADAS (DQB).....	32
FIGURA 16: ESQUEMA DE CONDENSAÇÃO CAPILAR NOS POROS PARA DIFERENTES REGIÕES P/P_0 DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO. A CURVA AZUL NA ISOTERMA REPRESENTA A DESSORÇÃO.	33
FIGURA 17: PRINCÍPIO DA TÉCNICA DE ADSORÇÃO GASOSA PARA O GÁS N_2 , MODIFICADO DE (SAF).	36
FIGURA 18: CLASSIFICAÇÃO IUPAC PARA AS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO GASOSA (SING ET AL., 1985).	37
FIGURA 19: TIPOS DE LAÇOS DE HISTERESE (SING ET AL., 1985).	39
FIGURA 20: ESQUEMA PARA A TEORIA DE LANGMUIR.....	42
FIGURA 21: ESQUEMA PARA O MODELO BET.	44
FIGURA 22: PORO PREENCHIDO COM GÁS (FERNANDES, 1990).	46

FIGURA 23: AUMENTO DA ESPESSURA DA CAMADA GASOSA ADSORVIDA NOS POROS COM RAO SUPERIOR A $P_R + \Delta P_R$ (FERNANDES, 1990).....	47
FIGURA 24: ESQUEMA PARA O PRINCIPIO DO TESTE “ <i>TRANSIENT PULSE-DECAY</i> ” (BILLIOTTE ET AL. 2008).	49
FIGURA 25: ESQUEMA DO SISTEMA DE MEDIDA PPD (FEDOR ET AL. 2008).....	50
FIGURA 26: FOTOGRAFIA DAS AMOSTRAS A49 E A57, RESPECTIVAMENTE.	58
FIGURA 27: MICROGRAFIAS MEV PARA ALGUMAS DAS AMOSTRAS DE ROCHAS SELANTES ANALISADAS.	58
FIGURA 28: POROSÍMETRO (A), PENETRÔMETRO E SEUS COMPONENTES (B) UTILIZADOS NOS ENSAIOS PIM. ...	60
FIGURA 29: EQUIPAMENTO ASAP 2020 UTILIZADO NOS ENSAIOS DE AGN2 (ASAPTM 2020).	61
FIGURA 30: EQUIPAMENTO DE PERMEABILIDADE POR “ <i>PRESSURE PULSE-DECAY</i> ”. FONTE: UNIVERSITY OF LEEDS.....	62
FIGURA 31: CURVAS DE PRESSÃO CAPILAR OBTIDAS POR PIM PARA AS ROCHAS SELANTES EM ESTUDO.	64
FIGURA 32: MODELO SIMPLIFICADO PARA DOIS CICLOS DE INTRUSÃO Hg CONSECUTIVOS (A E B) E ADSORÇÃO N_2 (C). PRETO: MERCÚRIO RETIDO APÓS 1º CICLO Hg; CINZA ESCURO: POROS PREENCHIDOS (Hg/ N_2) NO PASSO DE PRESSÃO ANTERIOR; CINZA CLARO: POROS PREENCHIDOS (Hg/ N_2) NO PASSO DE PRESSÃO ATUAL (KAUFMANN ET AL. 2009).	66
FIGURA 33: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO N_2 MEDIDOS PARA AS AMOSTRAS DE ROCHAS SELANTES.	68
FIGURA 34: DTP DERIVADA DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO CALCULADAS PELO MODELO BJH: VOLUME ACUMULADO E INCREMENTAL (F(x)) DE POROS.	71
FIGURA 35: CURVAS DTP OBTIDAS POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO: VOLUME ACUMULADO E VOLUME INCREMENTAL F(x)). O MENOR RAO CORRESPONDE À MÁXIMA PRESSÃO ATINGIDA (210 MPa). EIXO X EM ESCALA LOGARÍTMICA.....	73
FIGURA 36: AJUSTE (PONTILHADOS) PARA AS CURVAS EXPERIMENTAIS DO VOLUME ACUMULADO DE POROS (SÍMBOLOS) MEDIDO POR AGN2 (A) E PIM (B) NA ROCHAS A42.	76
FIGURA 37: AMOSTRA A42: INTERSECÇÃO ENTRE AS DERIVADAS (AGN2 E PIM) DO VOLUME ACUMULADO <i>VERSUS</i> DIÂMETRO DE PORO. LINHAS CONTÍNUAS (AJUSTE), LINHAS PONTILHADAS (DADOS EXPERIMENTAIS).	78
FIGURA 38: CURVAS DE DTP (F(x) TOTAL) E POROSIDADE TOTAL (JUNÇÃO) PARA AS AMOSTRAS A15, A41 E A49.	79
FIGURA 39: CURVAS DE DTP (F(x) TOTAL) E POROSIDADE TOTAL (JUNÇÃO) PARA AS AMOSTRAS A17, A42 E A47.	80
FIGURA 40: CURVAS DE DTP (F(x) TOTAL) E POROSIDADE TOTAL (JUNÇÃO) PARA AS AMOSTRAS A14, A57 E A16.	81

FIGURA 41: VALORES DAS POROSIDADES OBTIDAS PELA METODOLOGIA APLICADA NO PRESENTE TRABALHO. A POROSIDADE TOTAL É A SOMA DAS POROSIDADES CONSIDERADAS NOS ENSAIOS AGN ₂ E PIM ATÉ A INTERSECÇÃO.	83
FIGURA 42: COMPARAÇÃO DOS VALORES DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA OBTIDAS POR PIM E AGN ₂	86
FIGURA 43: CURVA DE TENDÊNCIA DOS VALORES DE PERMEABILIDADE (LOG) ENTRE OS MODELOS.	88

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – PRINCIPAIS DIFERENÇAS ENTRE ADSORÇÃO FÍSICA E ADSORÇÃO QUÍMICA.	31
QUADRO 2 – ROTEIRO EXPERIMENTAL.....	57
QUADRO 3 – PARÂMETROS UTILIZADOS NOS ENSAIOS PIM.	59
QUADRO 4 – VALORES DE POROSIDADE OBTIDOS CONSIDERANDO O ALCANCE DE CADA TÉCNICA NAS AMOSTRAS ANALISADAS. OS VALORES DE DENSIDADE FORAM MENSURADOS APENAS POR PIM.	74
QUADRO 5 – EQUAÇÕES EMPÍRICAS UTILIZADAS NOS CÁLCULOS DAS CURVAS AJUSTADAS.	76
QUADRO 6 – EQUAÇÕES AJUSTADAS E VALORES DE χ_{red}^2 E R2 OBTIDOS PARA TODAS AS AMOSTRAS.	77
QUADRO 7 – VALORES DE POROSIDADE COMPARADOS À LITERATURA.	84
QUADRO 8 – VALORES DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA OBTIDOS POR INTRUSÃO Hg E ADSORÇÃO N ₂ (M ² /G).	85
QUADRO 9 – VALORES DE PERMEABILIDADE.....	88

LISTA DE SIGLAS

χ^2_{red}	Qui-quadrado reduzido.
AGN ₂	Adsorção Gasosa de Nitrogênio.
BDDT	Classificação das Isotermas proposta por Brunauer, Deming, Deming e Teller.
BET	Teoria proposta por Brunauer, Emmett e Teller.
BJH	Modelo proposto por Barret, Joyner e Hallenda.
CENPES	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello, Petrobras.
CK	Referente à Equação de Carman-Kozeny.
CPTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão.
DEWAR	A Garrafa de Dewar é um objeto projetado para fornecer uma isolamento térmica quase perfeita.
DTP	Distribuição de Tamanho de Poros.
GAB	Teoria proposta de forma independente por Guggenheim, Anderson e De Boer.
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> .
LMPT	Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas, UFSC.
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
P/P ₀	Pressão Relativa do Gás.
PIM	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio.
PPD	Decaimento por Pulso de Pressão, do inglês: <i>Pressure Pulse-Decay</i> .
RMN	Ressonância Magnética Nuclear.
S ₀	Área Superficial Específica.
SI	Sistema Internacional de Unidades, do inglês: <i>International System of Units</i> .
TSE	Efeito de Resistência sob Tensão, do inglês: <i>Tensile Strength Effect</i> .

RESUMO

Valores de permeabilidade têm sido cada vez mais empregados na avaliação de eficiência de rochas selantes, especialmente na extração de hidrocarbonetos ou no armazenamento de dióxido de carbono. Uma vez que requerem alto custo e tempo, medidas diretas de permeabilidade podem ser substituídas por técnicas experimentais que através de métodos computacionais mensurem permeabilidade intrínseca. O objetivo principal do estudo em questão é obter parâmetros que descrevam a microestrutura porosa de rochas selantes a fim de correlacioná-los com a previsão de permeabilidade intrínseca nessas rochas. De tal modo, Porosimetria de Intrusão de Mercúrio (PIM) e Adsorção Gasosa de Nitrogênio (AGN_2) são utilizados como técnicas experimentais complementares. A primeira torna-se ideal para a obtenção dos valores de porosidade e distribuição de meso- e macroporos, enquanto a segunda, associada à teoria Brunauer, Emmett e Teller (BET), permite a determinação da área superficial específica, e, quando conjugada com a teoria Barret, Joyner e Hallenda (BJH) permite a distribuição de tamanho de micro- e mesoporos.

O estudo foi conduzido em amostras de rochas selantes cedidas pelo CENPES/Petrobras, oriundas de diferentes profundidades em formações geológicas brasileiras. A junção das curvas PIM e AGN_2 mostra que a maioria das amostras é similar, apresentando estrutura porosa anisotrópica – curvas polimodais de distribuição de tamanho de poros (DTP) – com valores de porosidade entre 0,33 % – 10,45 %. Os valores de área superficial específica (S_o) mensurados por AGN_2 foram maiores que aqueles calculados por PIM – variaram entre 1,13 – 19,23 m^2/g e 0,55 – 6,57 m^2/g , respectivamente. Isso é explicado uma vez que na maioria das amostras analisadas houve predominância de diâmetro médio de poros entre 20 e 1000 Å. Com a determinação da porosidade e DTP total (combinando-se PIM e AGN_2), e também da S_o , foi possível prever a permeabilidade intrínseca das rochas selantes utilizando-se os modelos Carman-Kozeny (CK) e Série-Paralelo, descrito por De Gaspari. Os valores obtidos respectivamente por esses modelos, compreendem a faixa de $4,09 \times 10^{-24}$ – $4,96 \times 10^{-21} \text{ m}^2$ e $9,48 \times 10^{-27}$ – $9,14 \times 10^{-22} \text{ m}^2$. Os resultados de permeabilidade intrínseca foram ainda comparados com valores relatados na literatura para esse tipo de material e também, com resultados experimentais de quatro das amostras submetidas ao ensaio de permeabilidade “*Pressure Pulse-Decay*” (PPD).

ABSTRACT

Nowadays permeability values find wide usage by a variety of companies in the evaluation of rock seals, especially in the extraction of hydrocarbonates or in the storage of carbon dioxide. The measurement of permeability in the laboratory having high costs of money and of time can be substituted today by experimental techniques utilizing computer-based methods to measure the intrinsic permeability. The main objective of this study is to obtain parameters that describe the porous microstructure of the seal rocks in order to correlate them with empirical models that predict the intrinsic permeability. Therefore the Mercury Intrusion Porosimetry (MIP) and Nitrogen Gas Adsorption (N₂GA) were applied in combination as complementary experimental techniques. The first one is ideal to obtain the porosity values and the size distribution of meso- and macropores, while the second, associated with the Brunauer, Emmett and Teller Theory (BET), permits the determination of the specific surface area, and, if in connection with the Barret, Joyner and Hallenda theory (BJH) leads to the size distribution of micro- and mesopores.

The study was conducted on samples of seal rocks supplied by CENPES/Petrobras, originating from different depths within Brazilian geological formations. The junction of the MIP and N₂GA curves shows that the majority of the samples is similar, presenting anisotropic porous structures – polymodal pore size distribution (PSD) curves – with porosity values ranging from 0.33 % to 10.44 %. The values of the specific surface area (S_o) measured by N₂GA were higher compared to those calculated by MIP – varying between 1.13 – 19.23 m²/g and 0.55 – 6.57 m²/g, respectively. This is reasonable since the majority of the analyzed samples had a mean pore size of 20 to 1000 Å. After determining the total porosity and PSD by combining MIP and N₂GA as well as S_o , it was possible to calculate the intrinsic permeability of the seal rocks utilizing the Carman-Kozeny and “Série-Paralelo” models. The range of values obtained with these models was between 4.09×10^{-24} – 4.96×10^{-21} m² and 9.48×10^{-27} – 9.14×10^{-22} m², respectively. The intrinsic permeability results were furthermore compared with values taken from related literature for this type of material, also with experimental results for four samples from this study submitted to the Pressure Pulse-Decay permeability.

Capítulo 1. Introdução

1.1. Origem, Migração e Aprisionamento de Hidrocarbonetos

Os restos de matéria orgânica, bactérias, produtos nitrogenados e sulfurados no petróleo indicam que ele é o resultado de uma transformação da matéria orgânica acumulada no fundo dos oceanos e mares durante milhões de anos, sob pressão das camadas de sedimentos que foram se depositando e formando rochas sedimentares. A interação dos fatores – matéria orgânica, sedimentos e condições termoquímicas apropriadas – é fundamental para o início da cadeia de processos responsável pela formação do petróleo (COLÉGIO WEB; NÚÑEZ, 2007). O petróleo é uma mistura complexa contendo milhares de compostos diferentes, a maioria deles é formada de hidrogênio e carbono (hidrocarbonetos), incluídos na mistura estão nitrogênio, enxofre, oxigênio e outros metais (TIAB, 1999).

O tipo de hidrocarboneto gerado, óleo ou gás, é determinado fundamentalmente pela constituição da matéria orgânica original e pela intensidade do processo térmico atuante sobre ela após sua deposição. A matéria orgânica proveniente do fitoplâncton quando submetida a condições térmicas adequadas, tende a gerar hidrocarbonetos predominantemente líquidos. O processo atuante sobre a matéria orgânica vegetal lenhosa poderá ter como consequência a geração de hidrocarbonetos gasosos (ROCHA, 2005).

Admitindo-se um ambiente apropriado, após a incorporação da matéria orgânica ao sedimento, ocorre aumento de carga sedimentar e temperatura, delineando-se o processo de transformação termoquímica (FIGURA 1) que passa pelos seguintes estágios (THOMAS, 2004):

- Na faixa de temperaturas mais baixas, até 65 °C, predomina a atividade bacteriana que provoca a reorganização celular e transforma a matéria orgânica em querogênio. Este processo é denominado de **Diagênese**;
- O incremento da temperatura, até 165 °C, é resultado da quebra das moléculas de querogênio. Este processo é denominado **Catagênese**;

- A continuação do processo, avançando até 210 °C, propicia a quebra das moléculas de hidrocarbonetos líquidos e sua transformação em gás leve, processo denominado **Metagênese**;
- Ultrapassando essa fase, a combinação do aumento de temperatura leva à degradação do hidrocarboneto gerado, deixando como remanescente grafite, gás carbônico e algum resíduo de gás metano. Este processo é denominado **Metamorfismo**.

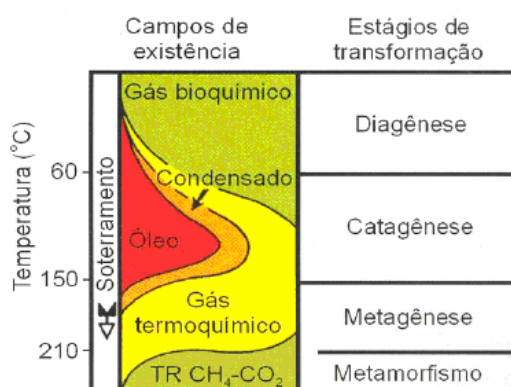


FIGURA 1: Transformação termoquímica da matéria orgânica e geração do petróleo. Fonte: THOMAS, 2004.

A geologia define que o petróleo é gerado em uma fonte, denominada rocha geradora e, se desloca para outra, onde se acumula, denominada de rocha reservatório. A rocha reservatório deve apresentar espaços vazios interconectados no seu interior (porosidade efetiva), conferindo-lhe a característica de permeabilidade.

Além disso, para que ocorra o acúmulo de petróleo é necessário que, após o processo de geração haja a migração e, que esta tenha o seu caminho interrompido pela existência de algum tipo de armadilha geológica. A não-contenção do petróleo em sua migração permitiria seu percurso contínuo em busca de zonas de menor pressão até se perder através de exsudações, oxidação e degradação bacteriana na superfície (ROCHA, 2005).

Assim, no acúmulo de petróleo é necessária a existência de barreiras que se interponham ao seu caminho. Esta barreira ao fluxo do petróleo na direção da superfície é atribuída à rocha selante (também denominada rocha capeadora), cuja característica

principal é a sua baixa permeabilidade. Os folhelhos¹ e os evaporitos (sal) são os exemplos de selos mais eficientes.

À expulsão de hidrocarbonetos da rocha de onde foram gerados dá-se o nome de *migração primária*. Ao seu percurso ao longo de uma rocha porosa e permeável, até ser interceptado e posteriormente contido por uma armadilha geológica, dá-se o nome de *migração secundária*. A FIGURA 2 esquematiza estes caminhos de migração em um poço petrolífero cujo o acúmulo é em formação de armadilha anticlinal².

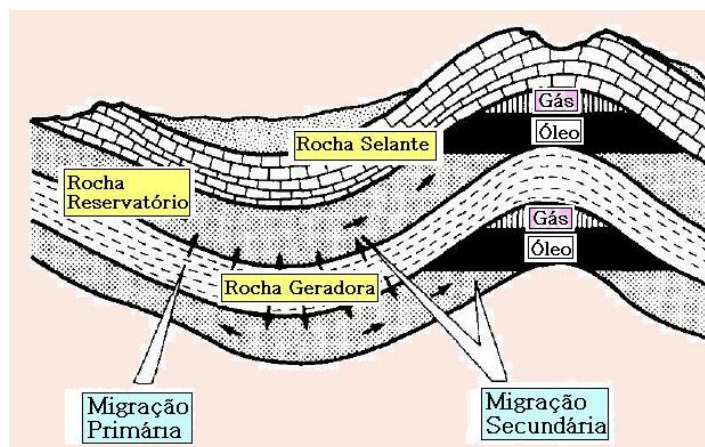


FIGURA 2: Corte idealizado de uma armadilha anticlinal mostrando as relações espaciais dos caminhos de migração de hidrocarbonetos. Adaptado de: TISSOT & WELTE, 1984.

A caracterização geométrica do espaço poroso e das propriedades físicas de materiais geológicos em jazidas de hidrocarbonetos é importante em vários campos de aplicação. No campo ambiental, elas são essenciais nos estudos de remediações de áreas contaminadas, em projetos de disposição subterrânea de lixo nuclear, entre outros. Para a indústria do petróleo, essas propriedades estão diretamente ligadas à produtividade e a eficiência de um reservatório. Se antes as atenções estavam centradas em rochas reservatório, hoje se busca melhor compreender as propriedades de rochas selantes (SCHMITT et al. 2008).

¹ Os **folhelhos** são rochas sedimentares que possuem grãos de tamanho da argila. Diferenciam-se dos argilitos porque possuem lâminas finas e paralelas esfoliáveis, enquanto os argilitos apresentam aspecto mais maciço.

² Em geologia estrutural, um **anticlinal** é uma dobra convexa na direção dos estratos mais recentes, ou seja as rochas mais antigas se localizam no núcleo da dobra.

1.2. Definição de Rochas Selantes

Designam-se, na geologia do petróleo por rochas selantes, as rochas de permeabilidade muito baixa que podem constituir barreiras à migração vertical de hidrocarbonetos. Os principais parâmetros associados à permeabilidade são tamanho, forma, orientação e interconexão dos poros. É sabido que rochas selantes apresentam uma microestrutura de poros bastante heterogênea.

Rochas selantes estão sobrejacentes às rochas reservatórios de gás ou óleo, e constituem a barreira contra o fluxo de hidrocarbonetos para as camadas superiores. Mesmo rochas capeadoras sendo consideradas como barreira à migração de hidrocarbonetos, é errôneo considerá-las como uma camada completamente impermeável (Li et al. 2005). Pressão capilar de percolação e permeabilidade são propriedades utilizadas para a avaliação da eficiência de selagem dessas rochas.

Além de valores muito baixos de permeabilidade, rochas selantes devem ser dotadas de plasticidade – característica que as capacitam a manter sua condição selante – mesmo depois de submetidas a esforços determinantes de deformações. A eficiência selante de uma rocha não depende só de sua espessura, mas também de sua extensão. Duas classes de rochas são selantes por excelência: os folhelhos (rochas argilosas laminadas) e os evaporitos (sal). Outros tipos de rochas também podem funcionar como tal, como as rochas carbonáticas, rochas ígneas, entre outras (THOMAS, 2004). Alguns arenitos e siltitos têm permeabilidade tão baixa que podem funcionar como rochas selantes também. A FIGURA 3 mostra um testemunho de arenito e uma amostra de rocha selante utilizada neste trabalho.

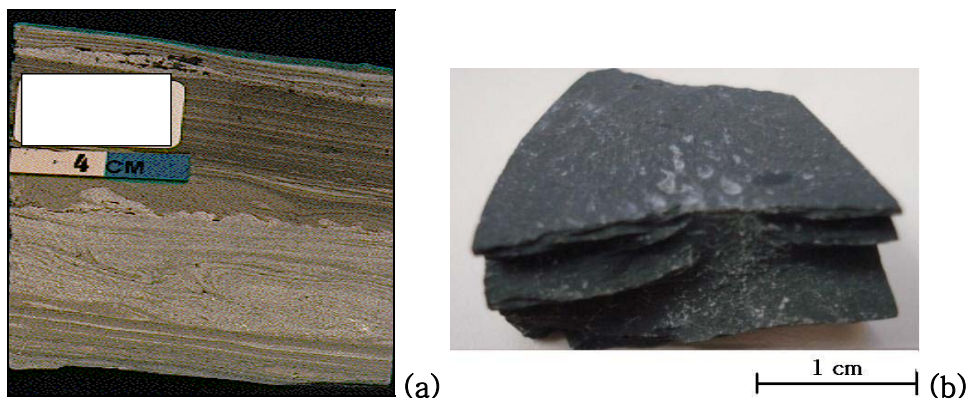


FIGURA 3: Testemunho de arenito (a) e amostra de rocha selante utilizada no trabalho (b).

Testemunho é uma amostra real de rocha, com alterações mínimas nas propriedades naturais, recolhida de uma região onde foi originalmente formada. Com a análise do testemunho obtêm-se informações referentes à geologia, engenharia de reservatórios, perfuração e completção, tais como litologia, textura, porosidade, permeabilidade, saturação de óleo e água, etc (THOMAS, 2004). Todas as nove amostras estudadas na presente dissertação advêm de testemunhos disponíveis no CENPES-Petrobras.

1.3. Motivação e Objetivos do Trabalho

A atividade de exploração de petróleo demanda alto risco e grandes investimentos. Com a busca por otimizar a recuperação do petróleo, incentiva-se o desenvolvimento de novas formas de estudo e determinação das propriedades petrofísicas, buscando-se maior rapidez e/ou menor custo. As propostas de novas metodologias que utilizam reservatórios depletados de petróleo e gás para o armazenamento de CO₂ e lixo radioativo (HILDENBRAND et al., 2002) exigem constante avaliação na confiabilidade de selagem das rochas que os constituem. Além disso, o contexto brasileiro atual, mostra que as camadas pré-sal descobertas recentemente apresentam considerável volume de óleo leve e gás natural. Este fato aumenta ainda mais o interesse no estudo de rochas cuja permeabilidade é muito baixa.

Muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos no sentido de avaliar propriedades que descrevam a eficiência de rochas selantes através de determinação experimental (OKAMOTO et al, 2005; SCHLÖMER & KROOSS, 1997; HAO et al, 2000; BOLÁS et al, 2005 e HILDENBRAND et al, 2002). Apesar disso, as informações concernentes à geometria do sistema poroso e às propriedades físicas das rochas selantes ainda são relativamente poucas (HILDENBRAND et al., 2002, SCHLÖMER & KROOSS, 1997). A grande variedade em composições mineralógicas coloca um problema adicional na avaliação quantitativa e predição da eficiência de selagem. Trabalhos recentes reportam para xistos argilosos sob tensão litostática (rochas selantes), valores de permeabilidade variam entre 1 e 4300 nDarcy (nDarcy = 10⁻⁹ Darcy \cong 10⁻²¹ m²) (SCHLÖMER et al, 1997);

0,24 e 160 nDarcy (YANG & APLIN, 2007) e; entre 0,2 e 58 nDarcy (MALLON & SWARBRICK, 2008).

Em geral, a microestrutura de rochas selantes é bastante complexa, fortemente anisotrópica e constituída de poros de diâmetros pequenos (da ordem de ângströms). Desta forma são de difícil caracterização, sendo usados geralmente diferentes métodos de forma complementar. Assim, pode ser usual a utilização de experimentos de intrusão/extrusão de mercúrio combinados com adsorção/dessorção de gases. O primeiro é eficaz para a investigação dos meso- macroporos enquanto que o segundo é mais adequado para a faixa dos micro- mesoporos.

No presente trabalho é feito o estudo da morfologia porosa de rochas selantes a partir de isothermas de adsorção gasosa e de intrusão de mercúrio. Os resultados são utilizados na previsão de permeabilidade intrínseca dessas rochas, uma vez que através da permeabilidade é possível descrever a capacidade de selagem desse material. As amostras utilizadas foram cedidas pelo CENPES-Petrobras³, retiradas de diferentes bacias sedimentares brasileiras que armazenam gás ou óleo. A seguir estão descritos os objetivos almejados neste trabalho:

- Através dos ensaios de Porosimetria de Intrusão de Mercúrio, obter as curvas de intrusão/extrusão de mercúrio que avaliam a organização espacial de poros em rochas selantes para diâmetros entre 100 μm e 60 Å. A partir dessas curvas, medir-se a DTP, a porosidade, a densidade aparente e área superficial das rochas uma vez que a caracterização desses parâmetros fornece informações importantes no quesito de eficiência de selagem;
- Através de Isothermas de Adsorção Gasosa de Nitrogênio investigar a distribuição de tamanho de poros na faixa de 20 – 600 Å pelo uso do modelo BJH (Barret, Joyner e Hallenda). A determinação experimental das isothermas de adsorção gasosa, também associada a uma teoria de adsorção, permite a obtenção da superfície específica total em rochas selantes. Desta forma, pela

³ CENPES-Petrobras – Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Melo – Rio de Janeiro.

teoria BET (Brunauer-Emmett-Teller) determinar a área superficial específica das amostras em estudo;

- Combinando-se AGN_2 e PIM, analisar em rochas selantes toda a faixa de poros entre 100 μm e 20 \AA , a fim de se obter a distribuição de tamanho de poros e a porosidade, considerados totais nesse intervalo. Uma vez que a região de tamanho de poros entre 60 e 600 \AA é comumente medida pelas duas técnicas, determinar uma metodologia na qual seja possível identificar em cada amostra, o tamanho de poro dentro dessa região, onde uma técnica deva ser combinada à outra;
- Comparar os valores de área superficial específica, obtidos tanto por PIM quanto por AGN_2 , e correlacioná-los com a literatura a fim de se determinar área superficial específica total das rochas analisadas;
- Desta forma, aplicar os valores de área superficial específica, DTP e porosidade (totais, medidos pela combinação de AGN_2 e PIM), em modelos matemáticos que prevêm a permeabilidade intrínseca das rochas selantes em estudo. Para tanto, utilizar o modelo Carman-Kozeny – modificado por YANG & APLIN 2007, e o modelo “Série Paralelo” – previsto por De Gaspari 2006 e;
- Medir experimentalmente a permeabilidade de algumas das rochas selantes em questão, utilizando-se a técnica “*pressure pulse-decay*”. Através desses resultados, e também de valores de permeabilidades obtidos em trabalhos de rochas selantes reportados na literatura, comparar a previsão de permeabilidade obtida no presente trabalho pela combinação de AGN_2 e PIM.

1.4. Escopo do Trabalho

Inicia-se este trabalho descrevendo-se, no Capítulo 2, os conceitos julgados fundamentais no estudo de rochas selantes considerando-se sua caracterização morfológica de poros e eficiência de selagem.

No Capítulo 3, uma atenção especial é dada para as duas técnicas experimentais principais (AGN_2 e PIM), utilizadas neste trabalho. Neste capítulo são descritos os princípios, importância e a aplicação das duas técnicas em sólidos porosos, em especial em rochas selantes. Além disso, explanam-se os modelos e as equações que traduzem os parâmetros possíveis de serem medidos em cada técnica. A técnica de medição de permeabilidade “*pressure pulse-decay*” também é discutida neste capítulo.

No Capítulo 4, faz-se a revisão dos modelos Carman-Kozeny (modificado por YANG & APLIN 2007) e “Série Paralelo” previsto por De Gaspari 2006, que foram os modelos utilizados na estimativa da permeabilidade intrínseca para as rochas selantes estudadas.

O Capítulo 5 traz a descrição das amostras de rochas selantes disponíveis para o estudo, e a metodologia experimental adotada na condução dos ensaios realizados.

Os resultados obtidos são explanados e discutidos no Capítulo 6.

No Capítulo 7 apresentam-se as conclusões e sugestões para futuros trabalhos.

Capítulo 2. Conceitos

2.1. Sólidos Porosos

Todo sólido, a rigor, apresenta algum grau de porosidade, detectável ou não, resultante da existência de cavidades, canais ou interstícios. A porosidade de um material exerce influência sobre suas propriedades físicas, tais como densidade, condutividade térmica e resistência mecânica (FERREIRA & ALVES, 2007). Como consequência, o controle da estrutura porosa é de grande importância, por ex., no projeto de catalisadores, adsorventes industriais, membranas cerâmicas, recuperação de óleo, gás e petróleo, entre outros.

Os poros podem ser classificados como abertos ou fechados, segundo sua disponibilidade a um fluido externo. Na FIGURA 4 mostram-se poros abertos (b, c, d, e) e fechados (a). Os poros fechados são inativos quanto ao fluxo de líquidos e gases, mas exercem influência sobre as propriedades mecânicas, a densidade e a condutividade térmica. Por outro lado, poros como os representados por (b) são chamados de poros “cegos”, visto que não têm abertura em uma das extremidades. A rugosidade na superfície (c) também é considerada como porosidade. O poro representado por (e) é um tipo peculiar de poro denominado “com garganta” e será discutido mais à frente.

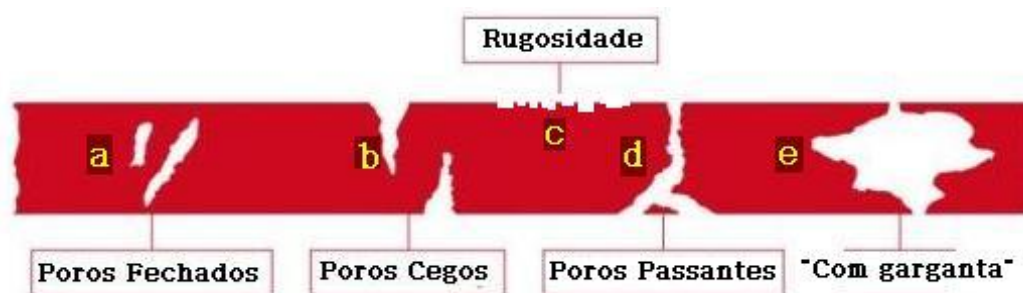


FIGURA 4: Diferentes tipos de poros presentes nos materiais.

A caracterização dos sólidos em termos de sua estrutura porosa consiste na determinação de parâmetros como: a distribuição do tamanho de poros, o volume

específico do poro e a porosidade, a densidade aparente, a área superficial específica entre outros. Geralmente os sólidos porosos apresentam uma gama muito variada de raios de poros. A IUPAC recomenda a classificação para as faixas de tamanho, considerando-se (GREGG & SING, 1982):

- Microporos: aqueles com diâmetro inferior a 20 Å;
- Mesoporos: com diâmetro entre 20 e 500 Å;
- Macroporos: com diâmetro superior a 500 Å.

Nos experimentos de adsorção gasosa, por exemplo, em microporos a interação potencial é significativamente grande devendo-se à proximidade das paredes. Em mesoporos, há a condensação capilar e por consequência existência de “*loops*” de histerese; em macroporos, os poros existentes são muito grandes e tornam-se difíceis de serem mensurados por adsorção gasosa, pois a pressão relativa está muito próxima da unidade (GREGG & SING, 1982).

Por outro lado, nos experimentos de intrusão de mercúrio a região dos meso- e macroporos é bem compreendida. Aí o interesse em associar em rochas selantes, medidas de intrusão de mercúrio e de adsorção gasosa, uma vez que essas técnicas são complementares na caracterização morfológica dessas rochas (ECHEVERRÍA et al. 1999, PORCHERON & MONSON 2004, KATE & GOKHALE 2006).

2.2. A Classificação da Porosidade

A porosidade ϕ é o parâmetro físico associado ao espaço disponível para o armazenamento de fluidos em um meio poroso. É definida como a razão entre o volume de vazios V_{vazios} e o volume total (volume *bulk*) V_{bulk} de um corpo sólido (TIAB & DONALDSON 1999):

$$\phi = \frac{V_{vazios}}{V_{bulk}} \quad (1)$$

O volume total do material (V_{bulk}) é dado pela soma do volume de poros V_{vazios} e do volume da parte sólida $V_{sólido}$:

$$V_{bulk} = V_{vazios} + V_{sólido} \quad (2)$$

De acordo com a interconexão entre os poros, dois tipos de porosidade são aludidos:

- a) **Porosidade Absoluta:** Quando todos os poros presentes na amostra são considerados, estejam ou não interconectados.
- b) **Porosidade Efetiva:** Se apenas os poros conectados entre si e com a superfície são considerados. A porosidade efetiva é definida como a relação entre o volume poroso interconectado e o volume total do meio. Este é, por exemplo, o parâmetro de interesse na indústria do petróleo, já que descreve o volume máximo que pode ser extraído de um reservatório.

Já na geologia, a porosidade é classificada de acordo com sua origem e formação, definindo-se assim porosidade primária e porosidade secundária (PACHECO, Apostila):

- c) **Porosidade Primária (ou deposicional):** É formada durante a deposição dos sedimentos, podendo ser inter ou intragranular. Esse tipo de porosidade tende a diminuir com o soterramento, pelo efeito da compactação mecânica e da diagênese. O material dentrítico ou orgânico pode acumular-se de tal forma que espaços vazios (poros) são deixados entre os grãos de areia ou fragmentos de conchas, por exemplo;
- d) **Porosidade Secundária:** Desenvolve-se após a deposição, geralmente como resultado da dissolução de minerais, fraturamento, re-deposição, ou cementação. A porosidade primária é mais comum em arenitos, enquanto a secundária ocorre com mais frequência nas rochas carbonáticas. As fraturas podem aumentar consideravelmente o volume de vazios das rochas. Em

reservatórios areníticos e carbonáticos as fraturas podem contribuir para o aumento da conectividade dos poros, enquanto nos folhelhos, rochas ígneas e metamórficas as mesmas respondem por quase toda a porosidade. O tamanho dos poros pode variar desde valores da ordem de nanômetros até milímetros, resultado da soma das interações acima descritas.

2.2.1. Porosidade e Rochas Capeadoras

Durante a sedimentação, alguns poros ficam isolados enquanto outros se interconectam formando um caminho contínuo no espaço poroso e permitindo migração de fluidos no interior do material a partir de sua superfície. A diferença entre a porosidade absoluta e a efetiva resulta na porosidade isolada (não-efetiva) que não participa de fenômenos de migração de fluidos. Uma rocha pode ter uma apreciável quantidade de porosidade absoluta e não apresentar condutividade de fluidos devido à falta de conectividade entre os poros. Por isso é importante caracterizar satisfatoriamente a porosidade efetiva de uma rocha selante, o que é um indicativo direto da sua eficiência de selagem. A porosidade efetiva também é afetada por um grande número de fatores litológicos, com destaque para a presença de argila, heterogeneidades dos grãos presentes no material, sedimentação sofrida por eles, além de intempéries que ocorreram na rocha.

Para exploração de petróleo, por exemplo, é interessante que a porosidade de rochas reservatório tenha continuidade lateral, assim o volume de óleo armazenado é comercialmente explorável. As rochas capeadoras, por sua vez, devem apresentar baixa porosidade, principalmente a efetiva, caso contrário elas perdem a sua capacidade selante. Na maioria dos casos, a porosidade efetiva de rochas capeadoras é suficiente para o acúmulo eficiente de volumes de água, óleo ou gás (TIAB & DONALDSON, 1999).

2.2.2. A Formação de Poros “com-garganta”

Ao se considerar uma configuração como a apresentada na FIGURA 5, que apresenta uma cavidade de raio r_p e um estreitamento, ou garganta, de raio r_g , sendo $r_g < r_p$, a cavidade apenas será preenchida para uma pressão correspondente ao raio da garganta. Dessa maneira, num ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, o volume de fluido

penetrado será atribuído ao poro de raio equivalente (r_g), ocasionando uma sobre-estimação do volume dos poros menores em detrimento dos maiores. De maneira geral, os ensaios de porosimetria por injeção de mercúrio e adsorção gasosa trazem essa dificuldade na interpretação de seus resultados (FERNANDES, 1994; KAUFMANN et al., 2009). Este tipo de configuração cavidade “com-garganta” é bastante freqüente na geometria de espaços porosos e é muitas vezes responsável pelo fenômeno de histerese.

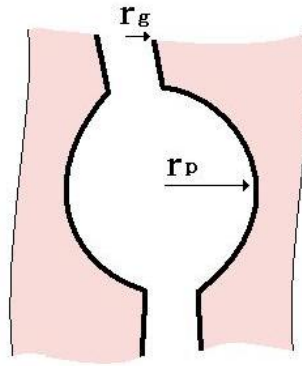


FIGURA 5: Configuração típica cavidade poro “com-garganta” modificado de (FERNANDES, 1990).

Desta forma, o arranjo dos poros e gargantas dos vários tamanhos, relacionados entre si, é denominado correlação poro-garganta. A conectividade de um sistema poro-garganta (z) é definida em termos do número de gargantas conectadas em um poro. Esse sistema pode ser descrito por uma faixa de valores, bem como por uma média de valores que depende do tamanho dos poros. Se os poros grandes tendem a se localizar próximo aos poros maiores ou os pequenos próximos aos menores, diz-se que o sistema tem um grau de ordem espacial. Entretanto, em um sistema de poros espacialmente desordenado, a correlação entre o tamanho poro-garganta pode ou não existir, assim, para muitos materiais a dificuldade na caracterização de suas propriedades (MORROW, 1991).

2.3. Área Superficial Específica

A área superficial total (A_s) de um material sólido é o resultado da contribuição de área superficial dos poros internos mais a área superficial externa da amostra. Quando o

material possui porosidade elevada, a fração de área superficial externa acrescenta pouca contribuição no valor de (A_s) . Sendo assim, a área superficial total de um material sólido está fortemente relacionada com o tamanho e volume de poros e seu valor será maior quanto maior for o volume de poros e menor o tamanho deles.

Define-se área superficial específica (S_o) de um material poroso como sendo o valor de área superficial total dos poros dividido pelo volume de material sólido ($V_{sólido}$) contido no meio poroso:

$$S_o = \frac{A_s}{V_{sólido}} \quad (3)$$

Alguns materiais cujos poros são extremamente pequenos apresentam valores de área superficial por unidade de volume, extremamente grandes. Rochas sedimentares, por exemplo, podem chegar à ordem de $1500 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ (BEAR, 1972). Carman (1938) obteve para a superfície específica da areia valores entre $1,5 \times 10^2 - 2,2 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$. Na presente dissertação, a determinação experimental da superfície específica das rochas selantes será analisada pela técnica de porosimetria de intrusão Hg, bem como pela equação BET através de medidas de adsorção gasosa N_2 .

2.4. Permeabilidade Intrínseca

Além da quantificação do volume poroso, é importante saber se o fluido armazenado pode ser extraído de uma microestrutura porosa. A permeabilidade é a propriedade que se refere à capacidade de um meio poroso permitir o fluxo de fluidos. Quando apenas um fluido preenche o espaço poroso tem-se a permeabilidade intrínseca (k), ou permeabilidade absoluta, como é mais conhecida na indústria do petróleo (DE GASPARI, 2006). Rochas pouco permeáveis limitam a passagem dos fluidos e tornam-se selantes. O movimento do fluido só é possível através dos poros interconectados.

O fluxo de um fluido em um meio poroso pode ser expresso pela Lei de Darcy. O engenheiro francês Henry Darcy, em 1856, descreveu uma relação empírica para a

permeabilidade onde a vazão volumétrica é diretamente proporcional à área transversal de uma amostra e à diferença de pressão aplicada, e inversamente proporcional ao comprimento da amostra. Considerando-se uma amostra na horizontal (FIGURA 6), de comprimento l , área transversal A_t e escoamento unidirecional a baixas velocidades, a Lei de Darcy assume a forma:

$$Q = \frac{k \cdot A_t}{\mu} \cdot \left(\frac{\Delta p}{l} \right) \quad (4)$$

sendo k a permeabilidade, μ a viscosidade do fluido e Δp a diferença de pressão entre a entrada (p_e) e a saída (p_s) de fluido.

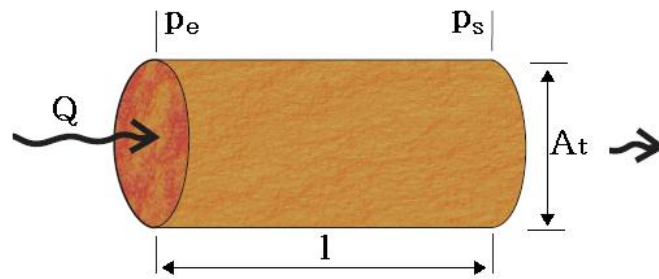


FIGURA 6: Esquema de um fluido escoando em uma amostra cilíndrica e porosa.

A permeabilidade intrínseca é uma propriedade que independe do fluido que preenche o espaço poroso, ela está relacionada apenas à estrutura porosa. De acordo com o Sistema Internacional de Unidades (SI), a permeabilidade é expressa em metros quadrados. Mas, normalmente, a permeabilidade recebe a unidade de Darcy [D], sendo 1D equivalente a $0.987 \times 10^{-12} \text{ m}^2$. Para materiais cujos diâmetros de poros são muito pequenos “*tight materials*”, a unidade mais utilizada é o nano-darcy (nD).

O conhecimento quantitativo da permeabilidade é de fundamental importância para o estudo em armazenamento geológico de CO_2 e simulações em poços de petróleo ou gás na estimativa da produção e avaliação do seu comportamento. No presente estudo realiza-se a estimativa da permeabilidade intrínseca através de modelos empíricos utilizando-se parâmetros medidos por AGN₂ e PIM. Esta contribuição em rochas selantes é bastante

importante, uma vez que a permeabilidade experimental é um parâmetro difícil de se mensurar, pois além de se tratar de um ensaio pontual, essas medidas são caras, de difícil manuseio e muito demoradas em se tratando principalmente do preparo das amostras.

2.5. Molhabilidade e Pressão Capilar

Num sentido mais amplo, a interação que ocorre entre um sólido e dois ou mais fluidos é chamada de **molhabilidade**. O efeito desta propriedade pode ser observado no espalhamento espontâneo de uma gota sobre uma superfície, na penetração de um líquido em um meio poroso ou no deslocamento imiscível de um fluido por outro. A molhabilidade é, portanto, o resultado das interações intermoleculares existentes entre ambos os fluidos (por ex., líquido e seu próprio vapor) e o substrato sólido, e deste modo, pode ajudar a caracterizar superfícies e determinar informações sobre a interação fluido-sólido (WOLF, 2006).

A FIGURA 7 ilustra o experimento de uma gota em repouso num sistema líquido (L)-vapor (V)-sólido (S). Quando uma gota líquida está em equilíbrio com o seu vapor e com uma superfície sólida, observa-se a existência de uma linha (ou região) comum para as três fases. A linha neste caso é representada por uma circunferência e é conhecida como linha de contato. Essa configuração origina a definição do ângulo de contato estático, θ_e , como sendo o ângulo resultante entre a linha tangente à interface que separa o líquido e o vapor e a linha paralela à superfície do sólido. Assim, o ângulo de contato é uma medida de molhabilidade. Quanto menor o ângulo, maior é a molhabilidade.

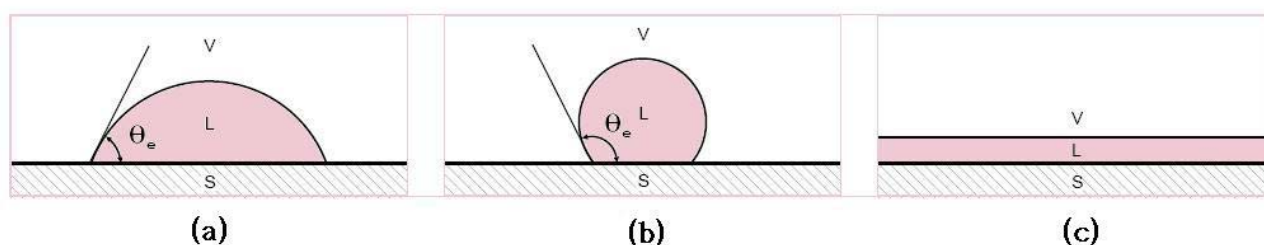


FIGURA 7: Possíveis configurações para uma gota líquida em contato com um sólido (adaptado de WOLF, 2006).

As configurações representadas no sistema acima podem ser resumidas de acordo com WOLF 2006, como:

- (a) A gota se espalha sobre a superfície até atingir um ângulo de contato estático menor que 90° . Nesta configuração a fase L é dita molhante;
- (b) A gota se espalha sobre a superfície até atingir um ângulo de contato estático maior que 90° . Nesta configuração a fase L é dita não-molhante;
- (c) A gota se espalha completamente, recobrando toda a superfície e formando um filme fino do fluido molhante. Neste caso, presume-se $\theta_e = 0$, ou no mínimo $\theta_e \rightarrow 0^\circ$.

Como pode ser observado nas figuras 7(a) e (b), para uma gota líquida em repouso numa superfície podem (além de outras) existir três diferentes interfaces de separação: líquido-vapor (LV), sólido-líquido (SL) e vapor-sólido (SV). As variações bruscas de densidade nessas regiões interfaciais levam ao desbalanço das forças intermoleculares, assim, a força resultante numa molécula próxima à interface (por ex., líquido-vapor) é diferente daquela sobre uma molécula que se encontra numa região completamente homogênea (onde a força resultante é nula). Em virtude dessa resultante, as moléculas superficiais tendem a penetrar na fase líquida e, em consequência, a superfície tende a contrair-se espontaneamente para adquirir a área mínima possível. Como resultado, a interface líquido-vapor encontra-se sob tensão. A esta tensão é dado o nome de tensão superficial líquido-vapor, σ_{LV} , estendendo-se o mesmo raciocínio às interfaces líquido-sólido e vapor-sólido cujas tensões superficiais são respectivamente σ_{LS} e σ_{VS} . Observando-se a FIGURA 8, é notado que em condições de equilíbrio, as tensões superficiais devem equilibrar-se mutuamente, o que resulta no balanço de forças paralelas à superfície sólida, representada pela equação de Young-Dupré:

$$\frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} = \cos \theta_e \quad (5)$$

A equação (5) relaciona inteiramente o ângulo de contato estático com propriedades termodinâmicas (WOLF, 2006).

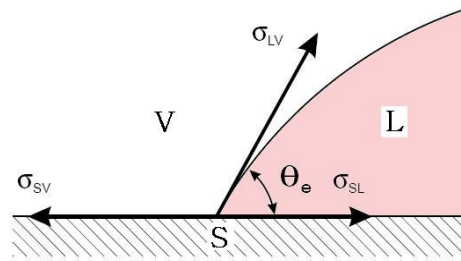


FIGURA 8: Equilíbrio em uma linha de contato.

Considerando-se a imersão de um tubo capilar fino na superfície líquida de um fluido em repouso, três fases estão envolvidas: a fase molhante, a fase não molhante e a fase sólida do capilar. Dependendo das condições de molhabilidade existentes (ângulo de contato), o fluido no qual o tubo capilar será imerso poderá invadir o capilar até alcançar a altura de equilíbrio mecânico, h_e , ou ser repelido pelo capilar, causando uma depressão na região imersa. As duas condições citadas podem ser observadas na FIGURA 9. Nota-se que se $\theta_e < 90^\circ$ (típico do sistema ar-água-vidro), o líquido invadirá o capilar até que a força capilar seja equilibrada pelo peso da coluna líquida formada com a invasão, diz-se então que o líquido é *molhante* para aquele sólido. Porém, se $\theta_e > 90^\circ$ (típico do sistema ar-mercúrio-vidro), observa-se que o líquido é repelido pelo capilar, originando uma depressão na superfície líquida, diz-se então que o líquido é *não-molhante* para aquele sólido. Quando $\theta_e = 90^\circ$, as forças capilares são nulas e nada ocorre (WOLF, 2006).

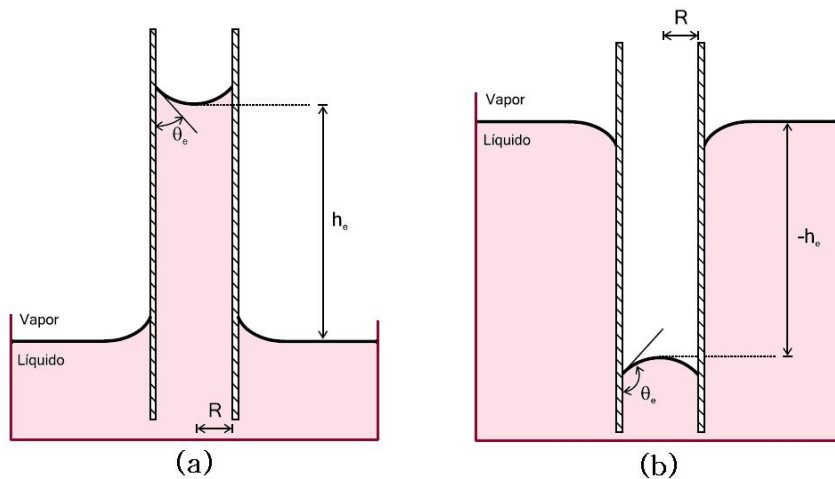


FIGURA 9: Sistema água-óleo em um capilar com líquido molhante (a) e com vapor molhante (b).

Deste modo, em um capilar contendo dois fluidos imiscíveis em equilíbrio, forma-se uma interface curva e uma descontinuidade de pressão entre eles juntos à interface. A pressão do fluido localizado no lado côncavo da interface é maior do que a pressão do lado convexo e, quanto menor o raio de curvatura da interface, maior a diferença de pressão entre os fluidos (TIAB & DONALDSON 1999, BERG 1975). Esta diferença de pressão é denominada de **pressão capilar**, sendo um resultado das interações de energias superficiais entre os fluidos e cada um dos fluidos e a parede sólida do poro. A pressão capilar é uma medida da tendência de um meio poroso “succionar” fluido molhante ou “repelir” fluido não-molhante.

Matematicamente a descontinuidade de pressão entre duas fases com curvaturas é descrita pela equação de Young-Laplace como a diferença de pressão entre o fluido não-molhante (p_{nw}) e o fluido molhante (p_w):

$$P_{capilar} = P_{nw} - P_w = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (6)$$

onde σ é a tensão interfacial fluido_w-fluido_{nw} e R_1 e R_2 são os raios principais da curvatura da interface.

Mas, se os raios de curvatura são iguais (menisco esférico $\rightarrow R_1 = R_2 = R$), a equação acima se resume à forma alternativa:

$$P_{capilar} = \frac{2\sigma}{R} \quad (7)$$

A FIGURA 10 representa a visão de um tubo capilar contendo água como a fase molhante em contato com um fluido não-molhante (óleo ou gás). Neste caso, o raio da interface esférica (R) é maior que o raio do capilar (r_c). Assim, os dois raios estão relacionados pelo ângulo de contato estático de molhamento, cuja pressão capilar é dada, para este sistema em particular, por:

$$P_{capilar} = \frac{2\sigma}{r_c} \cos \theta_e \quad (8)$$

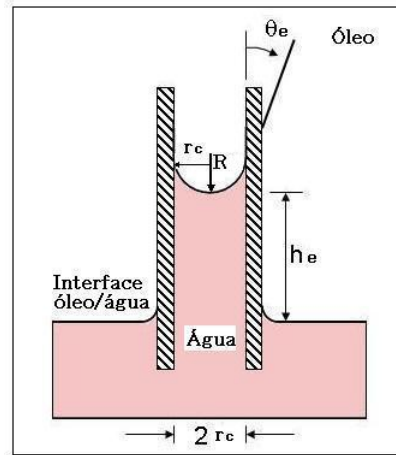


FIGURA 10: Sistema óleo-água-sólido em um tubo capilar.

Em geral, curvas de pressão capilar em função da saturação (relação entre o volume de fluido e o seu volume máximo) da fase molhante (S_w) são obtidas experimentalmente. Os experimentos são conduzidos com sistemas água-óleo, água-ar e mercúrio-vapor de mercúrio em processos de drenagem (fluido não molhante invadindo o meio poroso e expulsando o fluido molhante) e embebição (fluido molhante invadindo o meio poroso). Na presente dissertação serão realizados experimentos de intrusão de mercúrio, em amostras previamente evacuadas – um processo de drenagem, bem como, experimentos de adsorção gasosa – um processo de embebição.

2.6. Capacidade de Selagem e Pressão de Percolação Capilar

Os estágios no processo de percolação capilar de um fluido não-molhante atravessando um meio poroso são mostrados no esquema da FIGURA 11. A eficiência de selagem de um meio poroso heterogêneo (com uma dada distribuição de tamanho de poros) é caracterizada pela pressão de percolação capilar. Esta pressão está associada com a

máxima pressão que a rocha capeadora pode suportar até que haja a percolação de fluidos em um raio característico na sua rede de poros.

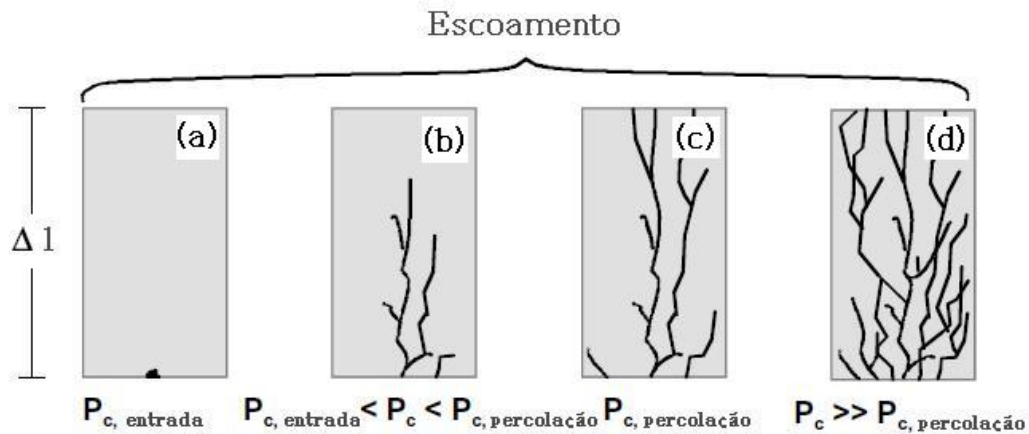


FIGURA 11: Estágios da percolação capilar durante o escoamento de um gás em rochas de granulação fina. P_c é a diferença entre a pressão de entrada e a de saída no meio poroso. (HILDENBRAND et al. 2002).

A capacidade de selagem de uma rocha selante depende principalmente da sua molhabilidade e do tamanho de garganta dos poros interconectados, por onde os hidrocarbonetos passam. O diâmetro da garganta do poro (também denominado diâmetro equivalente) é quem limita a passagem de fluidos por entre o meio poroso (NORDGÅRD BOLÅS et al. 2005). Relações entre o tamanho de poros e a permeabilidade, combinadas com informações de propriedades físicas dos fluidos em meios porosos, são obtidas experimentalmente em laboratório e podem ser utilizadas para se estimar a eficiência de selagem de rochas capeadoras. Diferentes autores têm estudado a eficiência de selagem em rochas sedimentares através de procedimentos experimentais que mensurem a pressão de percolação dessas rochas. Utilizando-se ensaios de intrusão de mercúrio, Schowalter (1979), Schlömer e Kross (1997), definiram que a pressão de percolação corresponde à saturação de 10 % de um fluido em um meio homogêneo; Katz e Thompson (1987) determinaram graficamente que a pressão de percolação é indicada pelo ponto de inflexão da curva de volume acumulado Hg *versus* pressão capilar (HILDENBRAND et al., 2002).

Geralmente a capacidade de um selo/armadilha reter hidrocarbonetos é limitada pela sua formação geológica ou por seus limites (se o selo é de topo, lateral ou fundo). Tais

limites podem agir como membranas ou como selos hidráulicos. O selo é definido como de membrana quando um fluxo de hidrocarbonetos excede um valor crítico de altura capaz de atravessá-lo e, é classificado com selo hidráulico se a pressão de entrada em seus capilares é tão alta que fraturas são necessárias para que os hidrocarbonetos escapem. A máxima altura da coluna de hidrocarbonetos resistida por selo de membrana é atingida quando a fluatibilidade dessa coluna se iguala à pressão capilar de entrada (agora denominada pressão de percolação), conforme mostra a equação (NORDGÅRD BOLÅS et al. 2005):

$$\Delta\rho gh = p_{c,percolação} \quad (9)$$

onde

$$p_{c,percolação} = 4\gamma / d_{gc} \quad (10)$$

Aqui $\Delta\rho$ é a diferença entre a densidade da água e a dos hidrocarbonetos, g é a aceleração da gravidade, h é a altura máxima da coluna de hidrocarbonetos, $p_{c,percolação}$ é a pressão de percolação capilar, γ é a tensão interfacial entre os hidrocarbonetos e a água e, d_{gc} é o diâmetro “equivalente” crítico de poros, obtido por ensaios que determinem a distribuição de tamanho de poros (DTP). No presente trabalho, as curvas DTP são obtidas para as rochas selantes, associando-se medidas de porosimetria de intrusão de mercúrio (PIM) e adsorção gasosa N_2 (AGN₂).

Capítulo 3. Técnicas Experimentais: Princípios e Utilização

3.1. Definição do Padrão de Massa Seca

A massa seca das amostras é um parâmetro importante a se definir, pois ela influi diretamente na determinação de várias propriedades do material como, por exemplo, densidade aparente seca e porosidade (Fernandes, 1990).

Por outro lado, a massa seca medida nas amostras, é função das condições higrótérmicas no interior da estufa, e do tempo de secagem. Além disso, cada ensaio determina qual a temperatura ideal a ser tomada. Em todos os ensaios deseja-se que a microestrutura do material mantenha-se inalterada, e também isenta de umidade. Em se tratando de uma formação geológica – condição natural em que se encontra a rocha selante – os valores de temperaturas atingidos estão normalmente entre os 75°C e 230°C (acima de 75°C o querogênio decompõem-se em petróleo e gás e, nas temperaturas superiores a 230°C os gases também se decompõem) (PETRÓLEO E GÁS NATURAL). Deste modo, é sabido que pelo menos até a temperatura de 230°C a amostra conserva sua morfologia estrutural inalterada.

Para o estudo de rochas selantes, é interessante que a calcinação de material orgânico presente nessas rochas seja evitada, uma vez que a estrutura original deve ser mantida em cada análise. Desta forma, as amostras foram aquecidas entre 70 e 110 °C (dependendo do ensaio realizado) sendo a massa seca das amostras obtida respeitando-se o procedimento experimental e também se considerando trabalhos reportados na literatura para estudos de rochas com baixa permeabilidade.

3.2. Determinação da Densidade Aparente Seca

A densidade aparente seca pode ser definida como a relação entre a massa seca de uma amostra e a soma dos volumes ocupados pelas partículas sólidas de material e pelos poros:

$$\rho_a = \frac{m_s}{V_{\text{sólido}} + V_{\text{vazios}}} \quad (11)$$

Um dos métodos mais comuns para a obtenção do valor ρ_a é a imersão de um corpo sólido no mercúrio, método também utilizado no presente trabalho. Para a realização do ensaio, a amostra é selada em um recipiente, que apresenta características calibradas e é preenchido por mercúrio. Desta forma, a amostra de massa seca conhecida é imersa num volume de mercúrio conhecido permitindo-se que a densidade aparente da amostra seja determinada.

As amostras foram cortadas com especial cuidado no intuito de se obter a mínima alteração possível em sua microestrutura, bem como preencher o maior espaço possível do penetrômetro. A massa das amostras foi medida em balança digital de resolução 10^{-3} g.

3.3. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)

A Porosimetria por Intrusão de Mercúrio tem sido extensivamente utilizada como uma técnica experimental para se caracterizar aspectos morfológicos de materiais porosos e também de pós. PIM foi originalmente desenvolvida com habilidade em se determinar distribuição do tamanho de poros na faixa dos macroporos (GREGG & SING, 1982).

A técnica se baseia no fato de que o mercúrio se comporta como um fluido não-molhante em relação à maioria das substâncias. Por conseqüência, não penetra espontaneamente em pequenos poros ou fissuras destes materiais a menos que se aplique uma pressão sobre ele. Se a amostra de um sólido poroso é encerrada num recipiente dotado de um capilar (penetrômetro), sendo feito o vácuo sobre a mesma e sendo preenchido o recipiente e o capilar com mercúrio, ao se aumentar a pressão exercida sobre o líquido, este penetrará nos poros da amostra reduzindo seu nível no capilar. A FIGURA 12 esquematiza o princípio da técnica para uma amostra selada em um penetrômetro. Primeiramente o mercúrio preenche os poros maiores, seguidos dos menores. Registrando-se a redução do nível de mercúrio no capilar e juntamente com a pressão aplicada, uma curva de porosimetria é obtida informando que volume de poros do material foi penetrado pelo mercúrio a uma dada pressão.

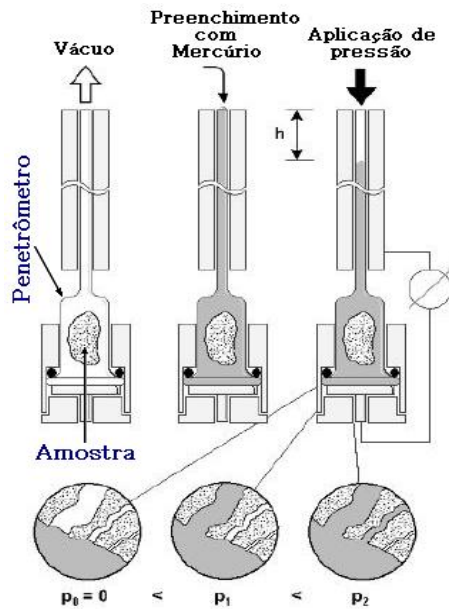


FIGURA 12: Princípio da técnica PIM, onde p_0 é a pressão inicial sobre a amostra.

Os ensaios PIM são realizados em equipamentos comerciais como o porosímetro Micromeritics PoreSizer 9320, disponível no LMPT. Para este equipamento poros de diâmetros entre 0,7 milímetros e 60 angstroms (Å) podem ser investigados aplicando-se pressões que variam entre aproximadamente 0,0017 – 210 MPa. O modelo classicamente utilizado que traduz os passos de pressão aplicados em valores de distribuição de tamanho de poros do material é o de feixes de capilares independentes não interconectados, descrito pela Equação de Washburn. Este cientista em 1921 sugeriu ser possível a obtenção da distribuição de tamanho de poros a partir da variação de pressão e volume de mercúrio em um sólido poroso (PORCHERON & MONSON 2004). Em 1940 PIM foi efetivamente aplicada por Henderson et al. e vem sendo estudada desde então.

3.3.1. A Equação de Washburn

De acordo com a Equação de Washburn, o raio equivalente de poros cilíndricos (r_{gc}) está relacionado com a variação de pressão (ΔP) aplicada:

$$r_{gc} = \frac{-2 \cdot \gamma_{Hg} \cdot \cos \theta_{Hg}}{\Delta P} \quad (12)$$

sendo γ_{Hg} a tensão interfacial do mercúrio (~ 485 mN/m), θ_{Hg} o ângulo de contato entre o mercúrio e a parede do sólido ($130^\circ - 140^\circ$) e, r_{gc} dado em (m).

A equação (12) é um caso especial da equação de Young-Laplace (6), que considerando-se um fluido não-molhante (Hg) é reescrita como:

$$P^{LHg} - P^{VHg} = -\gamma_{Hg} \left(\frac{1}{R1} + \frac{1}{R2} \right) \quad (13)$$

onde P^{LHg} é a pressão do mercúrio na fase líquida e P^{VHg} na fase gasosa. Como o menisco é admitido ser a calota de uma esfera,

$$R1 = R2 = r_{gc} \cos \theta \quad (\text{conforme FIGURA 13}) \quad (14)$$

e

$$P^{LHg} - P^{VHg} = \Delta P \quad (15)$$

é a pressão externa que deve ser aplicada no mercúrio forçando-o a penetrar os poros cilíndricos de raio r_{gc} . Deste modo, através do rearranjo da equação (13) chega-se à equação (12), proposta por Washburn (GREEG & SING, 1982).

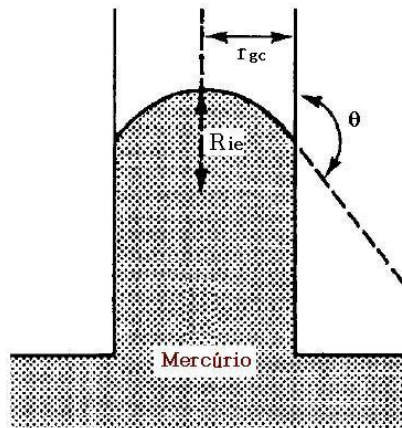


FIGURA 13: Poro cilíndrico contendo mercúrio.

O gráfico de volume acumulado Hg *versus* o diâmetro de poros dá origem às curvas de porosidade acumulada. Para um material em que todos os poros são acessados por PIM, o ponto máximo dessa curva indica a porosidade total. Quando o mercúrio penetrar nos menores poros, significa que toda a amostra estará saturada pelo mercúrio. A forma da curva de porosidade acumulada é característica para cada tipo de material e conduz informações sobre o espaço poroso da amostra através de uma simples inspeção visual (WEBB & ORR, 1997). Nos gráficos obtidos do ensaio PIM – onde a pressão de injeção de mercúrio, em escala logarítmica, é plotada geralmente em função do volume penetrado de mercúrio – o ponto de inflexão da curva representa a pressão pela qual houve percolação do fluido não-molhante no material (KATZ & THOMPSON, 1986). A FIGURA 14 mostra resultados de DTPs para diferentes materiais ensaiados no laboratório LMPT – UFSC.

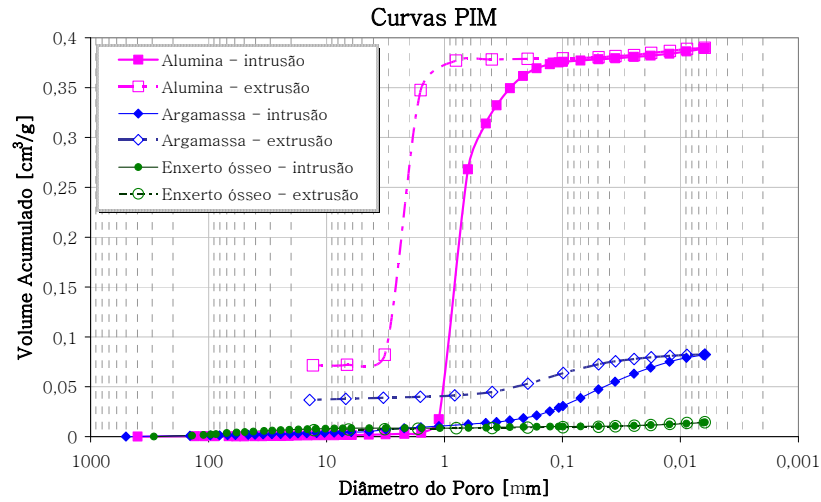


FIGURA 14: Distribuição de tamanho de poros PIM para diferentes materiais (LMPT – UFSC)

3.3.2. Área Superficial e PIM

A área superficial acumulada pode ser obtida pela integração da curva acumulada de distribuição de volume de poros (PdV). Este cálculo é baseado no trabalho PV realizado no sistema quando o mercúrio é injetado e preenche os poros do material. Deste modo, o trabalho dW requerido para imergir um corpo não-molhante de área dS em mercúrio é,

$$dW = \gamma_{Hg} \cos \theta_{Hg} dS \quad (16)$$

Considerando-se o mercúrio em contato com a superfície dos poros do material, este trabalho é realizado quando uma pressão externa P força um volume de mercúrio dV a penetrar esses poros. Com isso, a equação (16) torna-se,

$$\gamma \cos \theta dS = -PdV \quad (17)$$

Assumindo-se que γ_{Hg} e θ_{Hg} não variam com a pressão, a equação (17) pode ser escrita,

$$S = -\frac{\int PdV}{\gamma_{Hg} \cos \theta_{Hg}} \quad (18)$$

A qual para o processamento dos dados de pressão-volume por intrusão de mercúrio, torna-se (WEBB & ORR, 1997),

$$\sum \Delta S = -\frac{\sum P\Delta V}{\gamma_{Hg} \cos \theta_{Hg}} \quad (19)$$

3.3.3. PIM e Rochas Selantes: Uso e Limitações

A técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio vem sendo utilizada para se determinar a densidade aparente, a porosidade efetiva, a pressão de percolação capilar e a distribuição do tamanho de poros (DTP) de materiais na meso- e macro região (ECHEVERRÍA et al. 1999).

Em rochas selantes, PIM tem sido aplicada principalmente na obtenção da distribuição do tamanho de poros e na mensuração da pressão de percolação capilar, no sentido de se avaliar a capacidade de retenção de hidrocarbonetos (SCHLÖMER & KROOSS, 1997; DANIEL & KALDI, 2002; HILDENBRAND et al. 2002; DEWHURST et al. 2002; NORDGÅRD BOLÅS, 2005; YANG & APLIN, 2006).

Para rochas homogêneas, com curva de pressão capilar unimodal, estimou-se que a pressão de percolação corresponde àquela na qual ocorre, aproximadamente 10 % de saturação de mercúrio na amostra (SCHLÖMER & KROOSS, 1997). Para materiais mais complexos, de litologias anisotrópicas (curvas de pressão capilar polimodais), o arranjo geométrico de domínios de tamanho de poros torna-se fator determinante. Assim, nestas litologias (rochas selante, por ex.), cujo efeito de interconectividade de poros é determinante, medidas de intrusão de mercúrio não são suficientes para se medir o raio característico no qual ocorre a percolação capilar de fluidos (FERREIRA et al., 2008; SCHLÖMER & KROOSS, 1997; MURRAY et al. 1999; KAUFMANN et al. 2009).

O método PIM apresenta uma limitação importante quando da determinação da distribuição de tamanho de poros a partir da curva de pressão capilar, em função da ocorrência de poros do tipo “com-garganta” (Veja-se FIGURA 5). No esquema apresentado na figura 5, vemos que um poro r_p será preenchido apenas quando a pressão correspondente ao raio r_g for atingida ($r_g < r_p$), ou seja, o preenchimento do poro de raio r_p é condicionado ao poro “com-garganta”. Dessa maneira, o volume de mercúrio penetrado será atribuído de maneira errônea ao poro de raio equivalente (r_g), sobreestimando o volume dos poros menores em detrimento dos maiores.

Outra limitação no método PIM, relacionado à investigação de rochas selantes, é seu alcance na análise de distribuição de tamanho de poros. Com o passar dos anos porosímetros com maior alcance nos valores de pressão de trabalho foram desenvolvidos (capazes de medir poros entre 20 Å – 100 µm). Ainda assim, para investigação de poros na ordem dos ângströms, pressões muito altas são requeridas. Deste modo a amostra torna-se um limitante, pois deve resistir a pressões exercidas sobre ela, sem que sua estrutura porosa seja deformada (DE GASPARI, 2006).

De acordo com Gregg & Sing, PIM e adsorção gasosa são consideradas técnicas complementares, cada uma apresenta incertezas quando seu alcance é ultrapassado: adsorção gasosa é ideal até a faixa de micro- e mesoporos, enquanto PIM abrange bem a região meso- e macroporosa.

3.4. A Adsorção de Gases (AG)

3.4.1. Introdução

O termo adsorção foi utilizado pela primeira vez em 1881, por Kayser para denominar a condensação gasosa em uma superfície livre (GREGG & SING, 1982). Atualmente a adsorção gasosa é definida como um enriquecimento (adsorção positiva) ou um esgotamento (adsorção negativa) de um determinado gás em uma camada interfacial de um substrato. A adsorção ocorre pelas forças entre o sólido e as moléculas do gás. Estas forças podem ser de naturezas físicas ou químicas dando origem à adsorção física (ou “van de Waals”) ou adsorção química, respectivamente (GREGG & SING, 1982).

Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvida/dessorvida pode ser calculada pela variação da pressão relativa (P/P_o) por meio da aplicação da Lei dos Gases ou pela variação da massa de gás adsorvida/dessorvida pelo sólido. Assim, as teorias de adsorção avaliam a relação fundamental (GREGG & SING, 1982),

$$W_{\text{gás/vapor}} = f(P/P_o)_{\text{Temperatura, gás/vapor, sólido}} \quad (20)$$

onde $W_{\text{gás/vapor}}$ refere-se à quantidade de gás ou vapor adsorvida na interface do sólido, P à pressão do gás durante o ensaio e P_o é a pressão de saturação.

A adsorção física é causada pelas por forças de interação entre as moléculas. Este processo envolve condensação de vapor, importante a temperaturas abaixo da temperatura crítica do gás. A adsorção química, ou quimissorção envolve interações específicas entre o adsorvente (sólido) e o adsorvato (gás) com energia quase tão alta quanto à formação de ligações químicas. O QUADRO 1 mostra as principais diferenças entre os dois tipos de adsorção (TEIXEIRA et al. 2001):

QUADRO 1 – Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.

<i>Adsorção Física</i>	<i>Adsorção Química</i>
<ul style="list-style-type: none"> - Forças de van der Waals. - Não há transferência de elétrons. - Calor de adsorção $\sim 2 - 6$ kcal/mol. - Fenômeno geral para qualquer espécie. - A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção (processo reversível). - Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica do gás. - Lenta ou rápida. - Adsorvente quase não é afetado. 	<ul style="list-style-type: none"> - Forças eletrostáticas e ligações covalentes. - Há transferência de elétrons. - Calor de adsorção $\sim 10 - 200$ kcal/mol. - Fenômeno específico e seletivo. - A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento na temperatura acima da de adsorção (geralmente é um processo irreversível). - Somente há formação de monocamadas que podem ser formadas a altas temperaturas. - Instantânea. - Adsorvente altamente modificado na superfície.

Considerando-se o fenômeno de adsorção gasosa, o presente estudo trata de interações entre moléculas de gás nitrogênio e substrato (rocha selante) para medirem-se propriedades relacionadas à estrutura porosa desse sólido. Desta forma apenas aspectos relacionados à adsorção física serão discutidos.

No estudo de adsorção-dessorção gasosa, os principais fenômenos envolvidos são:

- Fases condensadas – gás adsorvido e gás capilar;
- Equilíbrio termodinâmico entre as fases;
- Isotermas de adsorção-dessorção;
- Coexistência das fases: adsorvida e capilar.

Ensaio de adsorção gasosa são extensivamente utilizados na caracterização de materiais micro- e mesoporosos (com diâmetro até a ordem dos 500 Å) sendo a adsorção freqüentemente considerada como uma técnica de fácil interpretação (GROEN et al. 2003). Geralmente estes ensaios são realizados em equipamentos automatizados, mas que requerem alguma intervenção manual cuidadosa. Cada material apresenta sua própria rotina de ensaio que possibilitará seu estado de equilíbrio durante as medições. Desta forma constroem-se as chamadas isotermas de adsorção – quantidades molares de gás adsorvido *versus* a variação da pressão relativa.

3.4.2. Adsorção Gasosa e os Sólidos Porosos

Dependendo da natureza do material (adsorvente) e das informações que se deseja obter, diferentes gases incluindo nitrogênio, argônio e dióxido de carbono são

freqüentemente utilizados. As isotermas obtidas por adsorção gasosa N_2 a 77 K fornecem informações como a área superficial e a DTP do material (GROEN et al. 2003).

A FIGURA 15 esquematiza os diferentes estágios durante a adsorção gasosa em um sólido. Observa-se que inicialmente apenas moléculas do gás são adsorvidas na parede do material. Posteriormente há a formação da monocamada, de multicamadas e finalmente ocorre condensação capilar. A área superficial do material é calculada pela formação da monocamada, enquanto que a distribuição de volume de poros é obtida pela condensação capilar do gás no sólido.

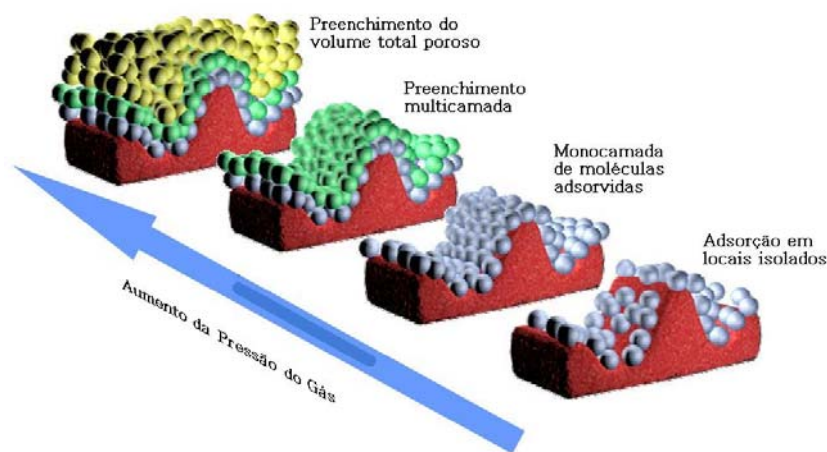


FIGURA 15: Esquema do processo de adsorção em multicamadas (DQB).

A avaliação da área superficial específica utilizando-se a técnica de adsorção gasosa tem sido objeto de estudos experimentais e teóricos para vários pesquisadores (KRUK & JARONIEC 1997) e a teoria mais utilizada até os dias atuais é a BET, proposta por Brunauer-Emmett-Teller em 1938. Na análise de DTP, diferentes métodos foram propostos e aplicados, sendo a maioria deles baseados na equação de Kelvin, a qual, relaciona o tamanho de poro com a pressão de condensação ou evaporação capilar.

3.4.3. A Condensação Capilar e a Equação de Kelvin

As isotermas de adsorção-dessorção descrevem as condições de equilíbrio entre as fases gasosa e líquida do gás e a matriz porosa do material. O conteúdo de gás obtido experimentalmente em uma dada condição de equilíbrio termodinâmico é composto de uma parcela de gás adsorvido e outra de gás condensado capilarmente.

Conforme P/P_o aumenta a condensação capilar ocorrerá primeiramente nos poros menores em seguida nos maiores (observa-se FIGURA 16, curva preta). Considerando-se que a adsorção aconteça em um único poro, com o aumento da pressão de vapor as moléculas de gás inicialmente formam um fil

me monocamada, seguido de multicamadas recobrimdo as paredes do poro. À medida que o filme cresce suas interfaces se aproximam e, dentro do poro, as moléculas de gás condensam-se capilarmente. A condensação capilar representa uma fase contínua de líquido que preenche totalmente certos poros do material com pressões menores que a saturação do gás. O processo de dessorção, todavia, é contrário à adsorção, pois com a diminuição de P/P_o os poros maiores serão esvaziados primeiro. A FIGURA 16 esquematiza essa seqüência de eventos com o aumento de P/P_o na formação das isotermas de gás. Observa-se que após a condensação capilar no poro, existe uma descontinuidade de pressão na interface curva que separa o conteúdo capilar da fase gasosa (formação do menisco). A linha azul nas isotermas indica que o processo de dessorção no caso representado é irreversível.

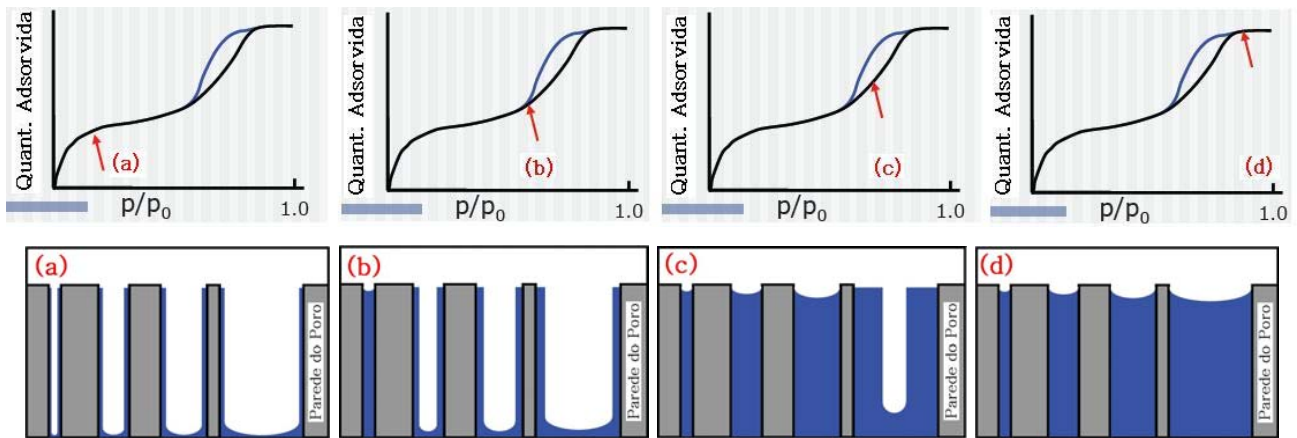


FIGURA 16: Esquema de condensação capilar nos poros para diferentes regiões P/P_o da isoterma de adsorção. A curva azul na isoterma representa a dessorção.

Considera-se agora a equação de Young-Laplace, para um líquido puro (α) em equilíbrio com o seu vapor (β) em um capilar cilíndrico de menisco esférico (GREGG & SING, 1982):

$$P^\beta - P^\alpha = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{2\sigma}{R_m} \quad (21)$$

onde R_m é o raio de curvatura médio e σ é a tensão interfacial entre as fases.

Desta forma, quando ocorre a condensação capilar para o líquido puro (α) em equilíbrio com o seu vapor (β), a condição de equilíbrio termodinâmico é dada pela equação (21) e,

$$\mu^\alpha = \mu^\beta \quad (22)$$

onde μ é o potencial químico.

Se passarmos de um estado de equilíbrio a outro (um pequeno passo de equilíbrio) à temperatura constante, então a equação (21) torna-se,

$$dP^\beta - dP^\alpha = d(2\sigma / R_m) \quad (23)$$

também

$$d\mu^\beta = d\mu^\alpha \quad (24)$$

Cada uma das fases coexistentes será governada pela equação de Gibbs–Duhem assim,

$$s^\alpha dT + V^\alpha dP^\alpha + d\mu^\alpha = 0 \quad (25)$$

$$s^\beta dT + V^\beta dP^\beta + d\mu^\beta = 0 \quad (26)$$

onde s^α , s^β e V^α e V^β são as entropias molares e os volumes molares, respectivamente, das duas fases.

À temperatura constante, equação (24) juntamente com (25) e (26) permite a relação simples

$$V^{\alpha} dP^{\alpha} = V^{\beta} dP^{\beta} \quad (27)$$

onde

$$dP^{\alpha} = \frac{V^{\beta}}{V^{\alpha}} dP^{\beta} \quad (28)$$

Assim a equação (23) pode ser reescrita como:

$$d\left(\frac{2\sigma}{R_m}\right) = \frac{V^{\alpha} - V^{\beta}}{V^{\alpha}} dP^{\beta} \quad (29)$$

Como o volume molar do líquido, (V^{α}) , é muito menor que aquele do vapor e, se o vapor β se comporta como um gás perfeito, então a equação (29) torna-se,

$$d\left(\frac{2\sigma}{R_m}\right) = -\frac{RT}{V^{\alpha}} \frac{dP^{\beta}}{P^{\beta}} \quad (30)$$

ou

$$d\left(\frac{2\sigma}{R_m}\right) = -\frac{RT}{V^{\alpha}} d \ln P^{\beta} \quad (31)$$

e pela integração entre os limites (R_m, P) e (∞, P_o) , torna-se,

$$\frac{2\sigma}{R_m} = \frac{RT}{V_L} \ln\left(\frac{P_o}{P}\right) \quad (32)$$

ou

$$\ln\left(\frac{P}{P_o}\right) = -\frac{2\sigma V_L}{RT} \frac{1}{R_m} \quad (33)$$

Sendo $V_L (=V^u)$ o volume molar do líquido adsorvido e P_o a pressão de saturação de vapor, a qual corresponde a $R_m = \infty$.

A equação (33) é a chamada Equação de Kelvin. A suposição implícita é feita considerando-se que (α) é um líquido incompressível.

Da equação de Kelvin deduz-se que pressão de vapor P sobre um menisco côncavo deve ser menor que a pressão de saturação de vapor P_o . Conseqüentemente, a condensação capilar de um vapor em um líquido deve ocorrer dentro de um poro a uma dada pressão P determinada pelo valor de R_m do poro e, menor que a pressão de saturação de vapor – sempre fornecida pelo menisco côncavo (isto é, ângulo de contato $< 90^\circ$).

3.4.4. Aquisição e Classificação das Isotermas de Adsorção

Quando um sólido é exposto a um gás (ou vapor) em um espaço fechado a uma dada pressão e temperatura, o sólido começa a adsorver o gás resultando no aumento de seu peso e na diminuição da pressão do gás. Após um período de tempo, a quantidade de gás adsorvida pela amostra pode ser calculada associando-se a queda de pressão à Lei dos gases, originando-se as isotermas de adsorção. Por convenção, costuma-se expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume (V^u) em condição padrão de temperatura e pressão (STP: 0°C e 760 torr), enquanto que a pressão do gás é expressa pela pressão relativa P/P_o , ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor saturado do gás na temperatura utilizada. Nos experimentos de adsorção gasosa o sólido é o adsorvente e o gás o adsorbato. A FIGURA 17 esquematiza o princípio da técnica de adsorção gasosa N_2 na aquisição de seus dados.

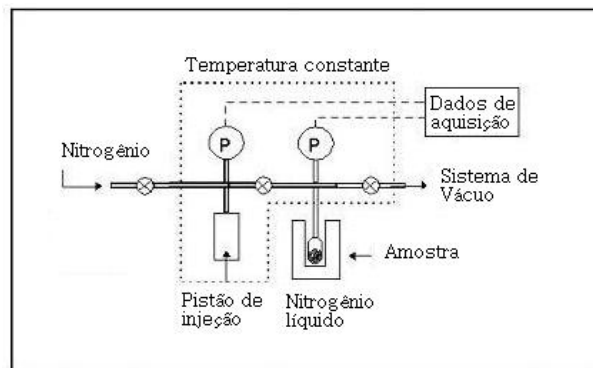


FIGURA 17: Princípio da técnica de Adsorção gasosa para o gás N_2 , modificado de (SAF).

A adsorção gasosa N_2 a 77 K e a pressões abaixo da atmosférica tem sido uma técnica muito utilizada na caracterização de materiais micro- e mesoporosos, uma vez que apresenta bons resultados em testes rotineiros e na investigação de novos materiais de controle de qualidade (GROEN et al. 2003). Além disso, o momento de quadrupolo permanente das moléculas em N_2 possibilita a formação de uma monocamada de gás bem definida na maioria das superfícies. A densidade do N_2 em CPTP é de $1,251 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, o seu peso atômico é de 28,014 g/mol, e sua área molecular ocupada é $a_m(N_2) = 0,162 \text{ nm}^2$ (SING, 2004).

Quanto à classificação das isotermas de adsorção gasosa, a primeira tentativa sistemática de interpretação foi realizada por Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT) em 1940 (ARANOVICH & DONOHUE, 1998). Os autores classificaram as isotermas em cinco tipos. A classificação BDDT foi o cerne da classificação moderna adotada pela IUPAC até que Sing adicionou à classificação uma última isoterma. A FIGURA 18 mostra a classificação IUPAC atual para as isotermas de adsorção (SING et al., 1985).

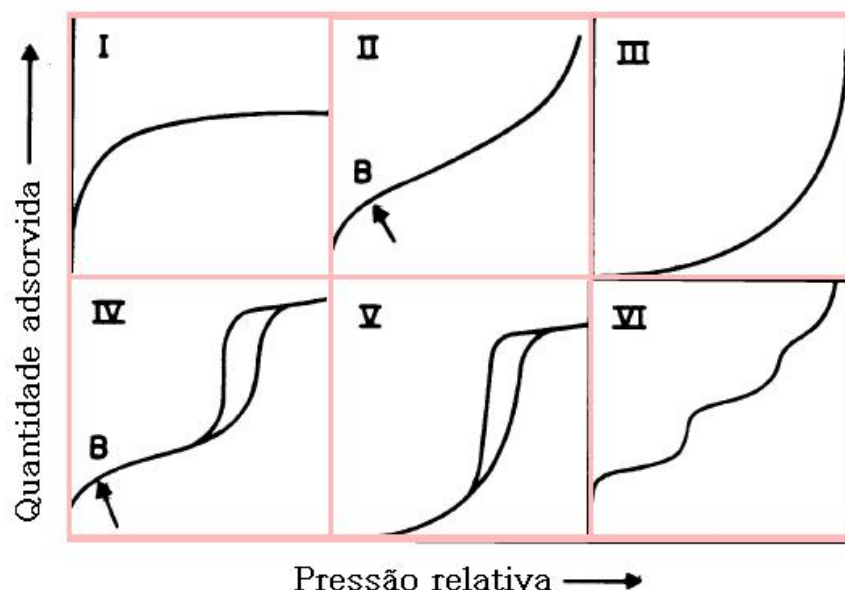


FIGURA 18: Classificação IUPAC para as isotermas de adsorção gasosa (SING et al., 1985).

Os vários tipos das isotermas podem ser descritos como (SING et al., 1985; DQB):

- A isoterma reversível do Tipo I, côncava ao eixo P/P_o , é característica de sólidos microporosos que possuem áreas superficiais externas relativamente baixas (carbonos ativados, zeólitas e certos óxidos porosos). O patamar se desloca até a pressão de saturação, corresponde ao impedimento de adsorção em multicamadas no caso da adsorção em sólidos microporosos, porque os poros são tão estreitos que apenas suportam uma camada molecular simples.
- A isoterma reversível do Tipo II apresenta o formato normalmente obtido para adsorventes não porosos ou macroporosos. Ele descreve a adsorção integral de monocamada-multicamada. Inicialmente apresenta uma fase linear seguida de uma côncava até o ponto B. Este ponto corresponde, em geral, ao preenchimento da primeira camada adsorvida, a monocamada. Para valores de pressão mais elevados, o declive aumenta, tornando-se a curva convexa, devido ao preenchimento completo dos poros.
- A isoterma reversível do Tipo III é convexa ao eixo P/P_o e não apresenta o ponto B. Isotermas desse tipo não são muito comuns, mais existem em alguns sistemas (nitrogênio em polietileno, por exemplo). Para baixas pressões, as interações gás-sólido são fracas, estando favorecida uma adsorção cooperativa de moléculas. Esta adsorção é menos energética do que a do Tipo II e é característica de sólidos não porosos ou macroporosos.
- As características retratadas na isoterma do Tipo IV são a presença do laço de histerese, o qual está associado à condensação capilar presente em mesoporos, e o patamar prolonga-se até valores de pressão mais elevados, o que mostra que o número de camadas adsorvíveis é limitado. Por isso, seus poros são do tipo meso ou macroporos.
- A isoterma do Tipo V é bastante incomum, sendo caracterizada por interações fracas sólido-gás, tal como a isoterma do Tipo III.
- E por último, a isoterma do Tipo VI corresponde a um tipo de adsorção física em sólidos muito homogêneos de superfície não porosa. Os patamares encontram-se eqüidistantes, correspondendo à constituição de sucessivas camadas adsorvidas.

3.4.5. Laços de Histerese e o Fenômeno TSE

A formação de uma fase líquida a partir de uma fase de vapor não ocorre sem a presença de uma superfície sólida que sirva para nuclear o processo. Dentro do poro, o filme adsorvido age como um núcleo sobre o qual a condensação ocorre quando a pressão de vapor de equilíbrio (descrita na Equação de Kelvin) é atingida. No processo de evaporação (dessorção), a nucleação não surge, pois a fase líquida já existe e a evaporação ocorre espontaneamente no menisco assim que a pressão torna-se suficientemente baixa (GREGG & SING, 1982). Durante a dessorção também, poros menores (gargantas) serão esvaziados a uma pressão correspondente que é menor que aquela necessária para esvaziar poros maiores. Desta forma os poros maiores serão esvaziados somente via poro garganta e assim, a uma pressão menor do que aquela na qual ele foi preenchido durante a adsorção – correlação poro-garganta.

Uma vez que os processos de condensação (formação de multicamadas) e evaporação capilar não são necessariamente reversíveis, ocorre o que chamamos de fenômeno de histerese (veja-se linha azul nas isotermas de dessorção na FIGURA 16).

Na literatura são encontradas diferentes formas para os laços de histerese. A classificação original, bastante usual, foi proposta por Boer em 1958. Na FIGURA 19 são mostrados os laços de histerese considerados na classificação revisada de Sing et al. 1985. H1, H2 e H3 representam respectivamente A, E e B na classificação original, sendo H4 proposto por Sing. Considerando-se o eixo de pressões relativas, dois tipos extremos são mostrados por H1 (paralelo e vertical) e H4 (paralelo e horizontal) sendo que H2 e H3 apresentam um formato intermediário de histerese.

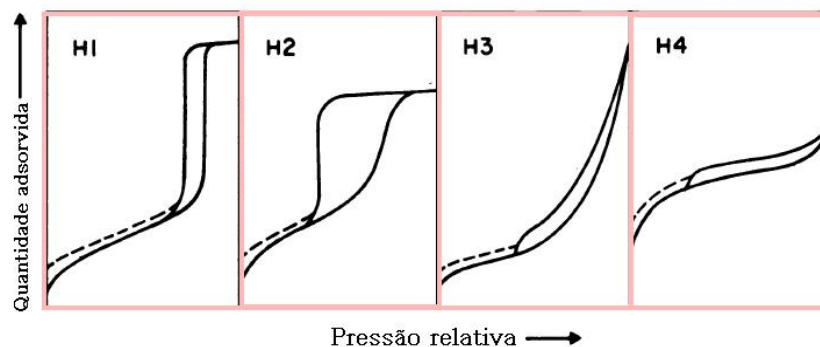


FIGURA 19: Tipos de laços de histerese (SING et al., 1985).

O Tipo H1 é freqüentemente associado a materiais porosos que consistem em aglomerados ou compactados de estrutura regular com distribuição estreita de tamanho de poros. Muitos adsorventes porosos (como óxidos gel inorgânicos e vidros porosos) tendem a apresentar laços do Tipo H2, mas nesses sistemas o formato e o tamanho de poros não é bem definido. De fato, curvas do Tipo H2 são difíceis de se interpretar, sabe-se apenas que além do efeito poro-garganta, a interconectividade da rede porosa tem grande influência. Curvas do Tipo H3, que não exibem qualquer patamar de adsorção em valores elevados de pressões relativas, são observadas em agregados de partículas lamelares que dão origem a poros do tipo fenda. Similarmente, curvas do Tipo H4 são freqüentemente associadas com poros do tipo fenda, entretanto finos, indicado pelo caráter de isoterma do Tipo I, presente em sólidos microporosos. Do ponto de vista histórico e termodinâmico, laços de histerese do Tipo H1 são mais comuns em sólidos mesoporosos de formatos mais regulares, enquanto os Tipos H2, H3 e H4 são previstos em casos mais realísticos com DTP imprevisas (caso Randômico) de poros interconectados (GROEN et al., 2003).

Uma característica comum à maioria dos laços de histerese é a mudança abrupta no percurso da curva de dessorção ao se encontrar com a curva de adsorção, onde a contenção do pico de histerese ocorre (observe-se FIGURA 19). A essa descontinuidade na curva de dessorção (irreversível à de adsorção), dá-se o nome efeito de resistência sob tensão – TSE (GROEN et al., 2003). Nos ensaios de adsorção utilizando-se um determinado gás a uma dada temperatura e pressão relativa, o fenômeno TSE depende pouco da natureza do sólido adsorvente, mas é governado principalmente pela natureza do gás adsorvível – para N_2 a 77 K em $P/P_o \cong 0,42$, para o benzeno a 300 K em $P/P_o \cong 0,28$ (SING et al., 1985).

Segundo Groen e colaboradores, os seguintes pontos relacionados ao fenômeno de histerese e o efeito TSE em isotermas de adsorção-dessorção N_2 devem ser considerados:

- A existência do efeito TSE é confirmada partindo-se tanto da isoterma de adsorção quanto da de dessorção. Quando a distribuição de tamanho de poros (DTP) obtida de ambas as curvas não coincidir, TSE estará presente;

- Se o efeito TSE é confirmado, o pico de distribuição de poros derivado da isoterma de dessorção não reflete exatamente as propriedades do material, mas é determinado pela natureza do gás adsorvível.
- Para um mesmo material o fenômeno de histerese ocorrerá principalmente devido à existência de poro com diâmetros entre 4 e 10 nm, calculados com o modelo BJH. Nestes poros a condensação e evaporação capilar ocorrerão na região $P/P_o \sim 0,45$.
- Quando houver a existência de poros-garganta na microestrutura do material, as isotermas experimentais também se tornam irreversíveis. Assim, a distribuição de tamanho de poros é calculada a partir da curva de adsorção, não afetada pelo fenômeno TSE;

No presente trabalho as isotermas de adsorção N_2 foram utilizadas para o cálculo das DTPs e área superficial específica, enquanto que pelas isotermas de dessorção analisou-se a complexidade dos poros na microestrutura das rochas selantes.

3.4.6. Teorias de Adsorção

As teorias visando à descrição do fenômeno de adsorção gasosa foram concebidas no século XX, sendo pioneira a teoria de Langmuir (1918). Atualmente, as mais usuais são as teorias BET e GAB (FERNANDES 1990). Geralmente, a teoria BET (Brunauer-Emmett-Teller) é usada para determinar a área superficial específica. Também quando conjugada com a teoria BJH (Barret, Joyner e Hallenda), a técnica da adsorção gasosa permite a determinação da distribuição de tamanho de poros. O modelo clássico para a determinação do tamanho de poros desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda (BJH) em 1951, o qual é baseado na equação de Kelvin e correlaciona multicamadas de adsorção é o mais popular no cálculo da DTP na região dos mesoporos (GROEN et al. 2003). A seguir, são descritos os principais fenômenos relacionados à adsorção gasosa e os modelos utilizados na determinação de área específica e DTP neste trabalho.

3.4.6.1. A Teoria de Langmuir

Langmuir (1918) foi o primeiro a introduzir uma teoria coerente da adsorção numa superfície plana, baseando-se na teoria cinética dos gases. A isoterma de Langmuir

assume que há uma taxa constante de emissão e uma correspondente evaporação (dessorção) de moléculas (veja-se FIGURA 20), mantendo-se um equilíbrio na superfície. As moléculas adsorvidas são ligadas à parede plana do sólido por forças de natureza secundária (Van der Walls), caracterizada por uma energia de ligação por mol E_l . As premissas assumidas por Langmuir foram (VILAR et al. 2007):

- A adsorção é limitada a uma única camada (monomolecular);
- A superfície é homogênea, ou seja, a energia de adsorção é constante em todos os pontos da superfície independentemente da vizinhança;
- A adsorção é localizada, pois cada molécula adsorvida corresponde a um ponto da superfície;
- Cada ponto apenas pode acomodar uma molécula ou átomo.

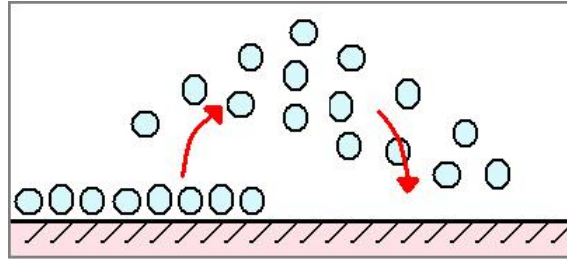


FIGURA 20: Esquema para a teoria de Langmuir.

O modelo é representado pela equação:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{P/P_o \cdot C}{1 + C \cdot P/P_o} \quad (34)$$

onde (V) é o volume de gás adsorvido para cada pressão do experimento, (V_m) o volume de gás correspondente à formação de uma camada de moléculas recobrindo toda a superfície sólida; e (C) a Constante relacionada à distribuição de velocidades moleculares do gás, regida pela repartição estatística de Maxwell-Boltzmann:

$$C = \exp\left[\frac{E_l}{RT}\right] \quad (35)$$

com (R) sendo a Constante universal dos gases e (T) a Temperatura absoluta.

A uma dada temperatura a quantidade máxima de fluido adsorvido $V_{m\acute{a}x}$ será obtida para a pressão de saturação relativa $P/P_o = 1$ e, se escreve:

$$V_{m\acute{a}x} = \frac{CV_m}{1+C} \quad (36)$$

Observa-se da equação (36) que $V_{m\acute{a}x}$ é menor que V_m , ou seja, a teoria de Langmuir não prevê a formação de uma camada de moléculas completa.

3.4.6.2. A Teoria BET

Conforme descrita na seção anterior, a teoria de adsorção de Langmuir prevê apenas a formação incompleta de uma camada de moléculas, sendo um modelo monocamada. Uma extensão desse modelo é dada pela teoria multicamada BET, devido a Brunauer, Emmett e Teller (FERNANDES, 1990).

O modelo BET está fundamentado nas seguintes hipóteses:

- A superfície do poro é recoberta por várias camadas sucessivas de moléculas com áreas decrescentes, FIGURA 21;
- As moléculas da primeira camada estão ligadas à parede sólida pela energia molar E_I ;
- As moléculas das outras camadas, a partir da segunda, possuem energia de ligação E_L , igual ao calor molar latente de vaporização, $E_L < E_I$;
- O equilíbrio resulta da igualdade sucessiva das taxas de evaporação das camadas de ordem i e de condensação sobre as camadas de ordem $i-1$, FIGURA 21;
- O número de camadas adsorvidas não depende da dimensão dos poros.

A equação resultante para o modelo BET é dada por:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C.P/P_o}{(1-P/P_o)(1-P/P_o + C.P/P_o)} \quad (37)$$

onde:

$$C = \exp \left[\frac{E_1 - E_L}{RT} \right] \quad (38)$$

e C é obtida empiricamente pelo ajuste da equação (37) à isoterma de adsorção.

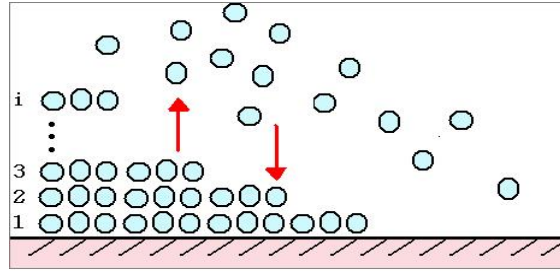


FIGURA 21: Esquema para o modelo BET.

BET é a teoria mais utilizada para a medição de área superficial específica total do material. Os dados experimentais das isotermas são matematicamente ajustados à equação (37) de forma a se determinar para cada material os valores de C e de V/V_m . A partir do valor de V_m , o volume associado à camada de gás adjacente ao sólido, é possível determinar-se a superfície específica:

$$S_o = \frac{V_m \cdot a_m \cdot N_A}{m \cdot V_o} \quad (39)$$

onde N_A representa a constante de Avogrado, a_m a área de superfície ocupada por apenas uma molécula de gás adsorvida; m é a massa da amostra do adsorvente (material que adsorve as moléculas do gás) e V_o é o volume molar do gás.

A equação (37) diverge, fornecendo um conteúdo adsorvido infinito para $P/P_o = 1$, por isso sua utilização se limita a baixos valores de pressão relativa. Para as isotermas de nitrogênio o ajuste estatístico dessa equação é obtido avaliado-se principalmente pressões relativas de 0,13 a 0,44 (KRUK & JARONIEC, 1997).

Outra crítica ao modelo BET é que este não considera efeitos de interação entre as moléculas adsorvidas; apenas a primeira camada é submetida aos efeitos de superfície, outras camadas comportam-se como um líquido ordinário.

3.4.6.3. A Teoria GAB

O modelo GAB foi estabelecido de forma independente por Guggenheim, Anderson e De Boer. Ele é uma extensão da teoria BET na medida em que leva em conta um calor de adsorção E_m para todas as camadas moleculares (que não a primeira), diferentes do calor molar latente de vaporização E_L (FERNANDES, 1990).

A isoterma GAB é descrita como:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C' \cdot K \cdot P / P_o}{(1 - K \cdot P / P_o)(1 - K \cdot P / P_o + C' \cdot K \cdot P / P_o)} \quad (40)$$

onde:

$$C' = \exp\left[\frac{E_1 - E_m}{RT}\right], \quad (41)$$

$$K = \exp\left[\frac{E_L - E_m}{RT}\right] \quad (42)$$

Observe-se que fazendo $E_m = E_L$, o que torna $K = 1$, a equação GAB se reduz à equação BET.

Como a teoria BET, a utilização do modelo GAB é restrita até valores de 0,5 da pressão relativa de vapor, devido a não levar em consideração a condensação capilar – que modifica a isoterma de adsorção em materiais como as rochas selantes.

3.4.6.4. O Modelo BJH

A teoria BET trata puramente dos fenômenos de adsorção superficial. Em um meio poroso além da adsorção superficial do gás tem-se o fenômeno da condensação capilar. De fato, a quantia de gás para uma dada pressão relativa é composta do volume associado à

adsorção mais o volume de gás condensado capilarmente nos poros de material. Para um dado raio de poro, previsto pela equação de Kelvin (veja-se FERNANDES, 1990) tem-se um valor crítico de pressão relativa abaixo da qual existem somente as camadas adsorvidas de gás e acima da qual o poro é completamente preenchido com gás condensado capilarmente.

Em 1951, Barret, Joyner e Halenda propuseram um método matemático denominado BJH que é utilizado até hoje e que permite o cálculo da distribuição dos tamanhos de poros. O modelo BJH separa quantitativamente o volume de gás adsorvido do condensado capilarmente. Para tanto, consideram-se as seguintes hipóteses:

- Não existem formações “com-garganta” (FIGURA 5);
- O meio poroso é assumido com sendo um feixe de poros cilíndricos de raios variados, não existindo conexão entre eles;
- Concordância tangencial das interfaces capilares com a camada adsorvida no limite de condensação ou evaporação capilar.

Ou seja, o modelo BJH não leva em conta curvas que apresentam histerese.

Segundo Fernandes (1990) o modelo BJH pode ser resumidamente explanado como segue:

Suponha-se que um meio poroso com feixes de poros cilíndricos seja submetido ao incremento $\Delta P/P_o$ de pressão relativa, passando assim para $P/P_o + \Delta P/P_o$. Quando isso ocorre, uma classe de poros de raios r a $r + \Delta r$ se preencherá de volume de líquido capilar, conforme mostra FIGURA 22:

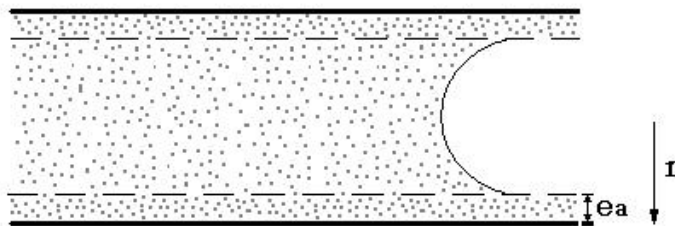


FIGURA 22: Poro preenchido com gás (FERNANDES, 1990).

Isso significa que todos os poros dessa classe (raios r a $r+\Delta r$) apresentam um núcleo no seu centro, de raio $r-e_a$, capaz de conter um menisco capilar para a pressão relativa $P/P_o + \Delta P/P_o$.

O conteúdo de gás condensado capilarmente, $\Delta\theta_{cap}$, será dado por:

$$\Delta\theta_{cap} = \frac{\Delta S_r}{2} (r - e_a) \quad (43)$$

para (ΔS_r) sendo a superfície lateral dessa classe de poros e $r \gg e_a$.

Os poros com raio superior a essa classe, terão apenas um aumento na camada adsorvida, pois $P_r + \Delta P_r$ não é suficiente para provocar a condensação capilar, (FIGURA 23).

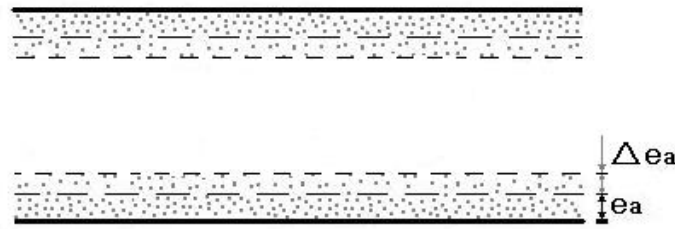


FIGURA 23: Aumento da espessura da camada gasosa adsorvida nos poros com raio superior a $P_r + \Delta P_r$ (FERNANDES, 1990).

Supondo que N poros com raios r_o, r_1, \dots, r_{N-1} são os que tiveram aumento na camada adsorvida, portanto, o volume de gás associado ao acréscimo Δe_a na camada adsorvida é:

$$\Delta e_a = \pi \cdot \left\{ (r - e_a)^2 - [(r - e_a) - \Delta e_a]^2 + \dots + (r_{N-1} - e_a)^2 - [(r_{N-1} - e_a) - \Delta e_a]^2 \right\} \quad (44)$$

Considerando-se que se assumiu a espessura da camada adsorvida função apenas da pressão relativa, independente do raio do poro, a equação (44) pode ser escrita como:

$$\Delta\theta_{ads} = \Delta e_a \cdot S(r) \quad (45)$$

onde, $(S(r))$ é a superfície acumulada dos poros com raio maior que r .

Assim, o aumento total $\Delta\theta$ associado ao incremento $\Delta P/P_o$ será:

$$\Delta\theta = \Delta\theta_{cap} + \Delta\theta_{ads} = \frac{\Delta S_r}{2}(r - e_a) + S(r)\Delta e_a \quad (46)$$

Neste trabalho, tanto a equação BET quanto o modelo BJH são utilizados no código computacional do equipamento utilizado, sendo os dados extraídos de forma automática. Para o cálculo da espessura da camada adsorvida (e_a) na análise BJH, utilizou-se a equação de Halsey em sua forma típica (MURRAY et al., 1999):

$$e_a = 3,54 \left[\frac{-5}{\ln\left(\frac{P}{P_o}\right)} \right]^{1/3} \quad (47)$$

3.5. Permeabilidade por “Pressure Pulse-Decay” (PPD)

A determinação da permeabilidade intrínseca (k) em laboratório é feita pelo uso de permeâmetros que podem ser de carga constante ou carga variável. Em ambos permeâmetros, utiliza-se um fluxo unidirecional que passa através de uma amostra cilíndrica do meio poroso a ser estudado (BEAR, 1972). Geralmente as amostras são produzidas por técnicas de corte especiais que permitem a sua integridade para os testes.

A mensuração de permeabilidades muito baixas (que é o caso das rochas selantes) apresenta problemas especiais, uma vez que técnicas usuais tornam-se impraticáveis e difíceis de serem aplicadas. Métodos usuais de medidas de permeabilidade em laboratório utilizam normalmente fluxo de carga constante. Assim, o fluxo constante é estabilizado na amostra e, a permeabilidade é calculada através da vazão e do gradiente de pressão. Entretanto, se a permeabilidade do material é muito baixa, longos períodos de tempo são requeridos para estabilizar o fluxo, tornando esse procedimento impraticável.

Em 1968, Brace et al apresentaram pela primeira vez o método “*Transient Pulse Decay*”. O princípio proposto por eles é apresentado na FIGURA 24: a amostra cilíndrica é conectada a dois reservatórios contendo um fluido, mantido a uma pressão constante e uniforme até o início do teste. No tempo t_0 , um incremento súbito de pressão é aplicado no reservatório de entrada, e a evolução da pressão em ambos os reservatórios é registrada. No reservatório de entrada, o fluido decai exponencialmente, passando pela amostra, ao passo que no reservatório de saída (na direção do fluxo) a pressão aumenta. Neste procedimento, a permeabilidade da amostra é calculada pela diferença entre o decaimento de pressão no reservatório de entrada (P_1) e o aumento de pressão no reservatório de saída (P_2) (ESCOFFIER et al. 2005; BILLIOTTE et al. 2008).

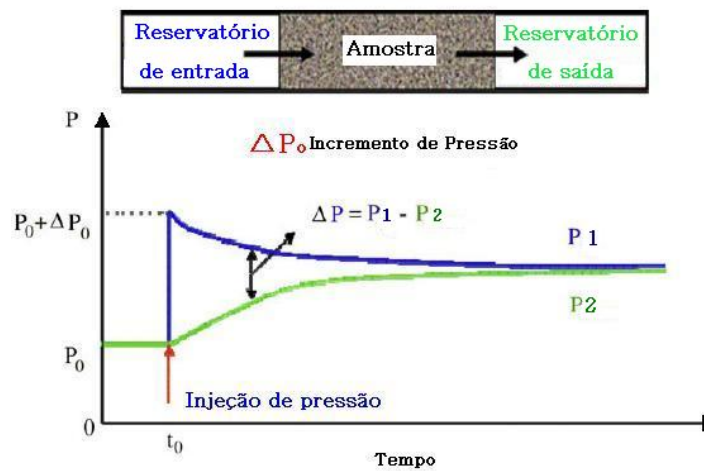


FIGURA 24: Esquema para o princípio do teste “*Transient Pulse-Decay*” (Billiotte et al. 2008).

Gases e água são geralmente utilizados como fluidos para a medida da permeabilidade. No estudo de rochas, gases inertes como He, Ar e N_2 são usualmente escolhidos, pois não interagem quimicamente com a matriz rochosa e também permitem o uso de amostras insaturadas (BILLIOTE ET AL. 2008).

A principal vantagem da mensuração da permeabilidade por “*pressure pulse-decay*” (PPD), comparada com outros métodos tradicionais, está na rapidez de ensaio ($k \sim 10^{-19} \text{ m}^2$ 15 – 25 min utilizando-se como fluido um gás) (FEDOR ET AL. 2008). Além disso, a técnica é indicada para materiais cujo valor de permeabilidade está entre 0,1 mD – 10 nD).

O princípio da medida PPD considera que o tempo de decaimento do pulso de pressão entre os dois lados da amostra cilíndrica depende da permeabilidade do material. A FIGURA 25 esquematiza a geometria para um sistema de medida de permeabilidade por PPD. Na figura, R é o regulador de pressão; p_e é o marcador de pressão hidrostática; T é a temperatura; Δp_i é um transdutor de pressão diferencial; p_i é a pressão transferida; t refere-se ao tempo; 1,2 são válvulas finas; 3,4,5 válvulas e V_{p1} , V_{p2} são os reservatórios de entrada e saída, respectivamente.

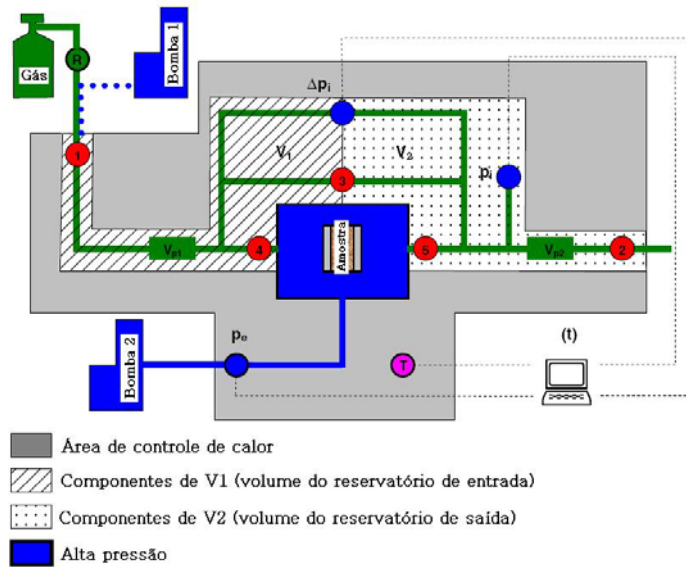


FIGURA 25: Esquema do sistema de medida PPD (FEDOR et al. 2008).

Muitos modelos matemáticos foram propostos após o trabalho inicial de Brace et al. em 1968, mas uma nova técnica a fim de reduzir o tempo de análise PPD foi proposta por Jones em 1997. Durante as medidas, seguindo um período transitório curto, o pulso de pressão cai exponencialmente. Considerando-se que os volumes V_1 e V_2 sejam iguais e que a soma deles não seja muito maior do que o volume de poros da amostra, então a fase de gás saturada no material obedece à equação baseada na diferença de pressão dependente do tempo (FEDOR et al. 2008):

$$\ln[\Delta p_D] = \ln[f_o] - m.t = \ln[f_o] - \left[\frac{k_g \cdot \theta_1^2}{(c_g + c_{pv}) \cdot \mu_g \cdot \phi \cdot L^2} \right] \cdot t \quad (48)$$

onde Δp_D é a diferença de pressão (adimensional), f_o é constante dependente do volume interno de poros e da compressibilidade do gás (adimensional), m é a inclinação da reta (1/s), t é o tempo relativo comparado com o tempo t_o inicial da medida (s), k_g é a permeabilidade ao gás (m^2), θ_I é constante dependente do volume interno de poros e da compressibilidade do gás (adimensional), c_g é a compressibilidade do gás em uma dada temperatura e pressão (1/Pa), c_{pv} é a compressibilidade do volume total de poros (1/Pa), μ_g é a viscosidade do gás em uma dada temperatura e pressão (Pa s), ϕ é a porosidade do meio (adimensional), L é o comprimento da amostra (m).

Num gráfico do logaritmo da diferença de pressão ($\ln(\Delta p_D)$) *versus* o tempo, a tendência linear pode ser obtida, fornecendo o valor f_o (interação com o eixo X) e m é a inclinação dessa reta.

Desta forma, a permeabilidade do meio ao gás (k_g) que atravessa a amostra pode ser calculada seguindo,

$$k_g = \frac{|m| \cdot \mu_g \cdot L \cdot f_z}{f_o \cdot A \cdot \left(\frac{1}{V1} + \frac{1}{V2} \right)} \quad (49)$$

Com A sendo a seção transversal da amostra (m^2), $V1$, $V2$ são os volumes dos reservatórios de entrada e saída onde $V1 = V2$ (m^3), f_z é uma constante que depende do volume interno de poros e da compressibilidade do gás e pode ser calculada indiretamente pela equação de estado Beattie-Bridgeman (adimensional).

Na técnica proposta por Jones, o volume de poros da amostra deve ser calculado independentemente do sistema de medição PPD.

No presente trabalho utilizou-se um sistema de medição PPD-200, cujos reservatórios maiores apresentam volume interno de aproximadamente 100 cm^3 . Esse sistema é ideal para medidas diretas de permeabilidade em rochas capeadoras, “*tight gas sands*” e outros meios porosos de muito baixa permeabilidade (na ordem de $0,1 \text{ mD} - 10 \text{ nD}$). Além disso, por se tratar de valores de permeabilidade muito baixos, é importante que a amostra esteja bem selada no aparato experimental.

Capítulo 4. Revisão dos Modelos de Permeabilidade

4.1. Introdução

As propriedades de transporte de fluidos em meios porosos são de grande interesse em ciência e tecnologia. Geralmente elas pertencem a uma classe de meios porosos muitas vezes aleatórios incluindo materiais amorfos. Descrever o caminho dos fluidos por entre a estrutura porosa é tarefa difícil para diferentes áreas do conhecimento como em materiais porosos (eletrodos, filtros, gels), no estudo de solos, ou na avaliação de reservatórios de petróleo e gás.

Nos últimos anos, diferentes tentativas foram feitas para se avaliar a permeabilidade de um meio poroso aleatório, relacionando-se permeabilidade com alguma propriedade do material. A maioria dos modelos relaciona a permeabilidade com o volume de poros e a área superficial específica do material.

No presente trabalho utilizam-se dois modelos que buscam descrever a permeabilidade em rochas selantes: um modelo Série-Paralelo; e o modelo Carman-Kozeny ajustado empiricamente por Yang & Aplin 2007. Os modelos Série-Paralelo assumem que o meio poroso é formado por um feixe de capilares paralelos que variam seus raios ao longo de seus comprimentos. A permeabilidade é calculada a partir da distribuição dos valores desses raios, ou seja, da distribuição do tamanho de poros. Já o modelo Carman-Kozeny relaciona a permeabilidade com a porosidade total, o diâmetro hidráulico e a tortuosidade do material. A distribuição de tamanho de poros e a porosidade total são obtidas, na presente dissertação, pela associação das curvas AGN_2 e PIM, e a superfície específica é melhor mensurada através do método BET nas isotermas de adsorção gasosa N_2 .

4.2. O Modelo Carman-Kozeny

Os modelos matemáticos para a determinação da permeabilidade geralmente simplificam a geometria porosa. Dentre eles tem-se o modelo de capilares independentes,

no qual os poros de uma rede são substituídos por um conjunto de tubos capilares considerados equivalentes. O modelo mais conhecido baseado em tubos capilares é o de Carman-Kozeny, que é descrita pela equação de Hagen-Poiseuille (De GASPARI, 2006).

O modelo Carman-Kozeny (Carman 1937, 1938, 1956; Kozeny 1927) assume que o meio poroso equivale a um conduto cuja seção transversal embora bastante complexa tem, na média, uma área seccional constante. É também conhecida como a teoria do raio hidráulico (DULLIEN, 1979), já que considera que o diâmetro hidráulico (D_H) governa o fluxo de fluido pelo meio poroso e é assumido ser quatro vezes o raio hidráulico (área da seção transversal disponível dividida pelo perímetro molhável) conforme:

$$D_{HCK} = \frac{4.V_{vazios}}{A_s} \quad (50)$$

A teoria de Carman-Kozeny (CK) é dada para um escoamento monofásico laminar, enquanto que o conceito do raio hidráulico é uma boa aproximação para escoamentos turbulentos. Assim, o uso do raio hidráulico representa uma hipótese que pode ser confirmada através de experimentos do fluxo através de meios porosos. A equação de Hagen-Poiseuille (escoamento laminar) assume que a velocidade intersticial num poro (v_p) durante o escoamento é dada por:

$$v_p = \frac{(D_H)^2}{16\mu k_o} \cdot \frac{\Delta p}{l_e} \quad (51)$$

onde k_o é um fator de forma dos poros e l_e é o comprimento médio efetivo dos poros. A velocidade intersticial no poro e a velocidade de filtração (v), da lei de Darcy,

$$v = - \left(\frac{k}{\mu} \cdot \frac{\Delta p}{l} \right) \quad (52)$$

são assumidas estarem relacionadas pela hipótese de Dupuit-Forchheimer:

$$v_p = \frac{v}{\phi} \cdot \left(\frac{l_e}{l} \right) \quad (53)$$

A divisão de v por ϕ é usada para definir uma média da velocidade intersticial e, a multiplicação de v por (l_e/l) é devida a Carman.

Combinando-se as três ultimas equações acima, obtém-se a predição da permeabilidade por Carman-Kozeny:

$$k_{CK} = \frac{\phi \cdot (D_{H_{CK}})^2}{16k_o \cdot \left(\frac{l_e}{l} \right)^2} \quad (54)$$

Esta é a equação base para os modelos geométricos CK. As diferenças fundamentais residem nos cálculos para o diâmetro quadrado médio e nos valores usados para $k_o(l_e/l)^2$, que é uma função da geometria porosa do material.

O diâmetro hidráulico KC também pode ser expresso da seguinte forma,

$$D_{H_{CK}} = \frac{4 \cdot \phi}{S_o(1-\phi)} \quad (55)$$

onde S_o é a superfície específica baseada no volume do sólido. Deste modo, combinando-se a equação (54) e (55), a forma usual da equação CK para a permeabilidade é obtida:

$$k_{CK} = \frac{\phi^3}{k_o \left(\frac{l_e}{l} \right)^2 \cdot S_o^2 (1-\phi)^2} \quad (56)$$

onde $(l_e/l)^2$ é usualmente chamado de tortuosidade.

A equação de Carman-Kozeny (CK) tem sido largamente utilizada como ponto de partida para outros modelos de permeabilidade, e é aplicada em vários campos de pesquisa

como o transporte de fluidos em solos, reservatório de petróleo, engenharia química, medicina, bioquímica e eletroquímica (XU & YU, 2008). Para o estudo de rochas selantes, YANG & APLIN (2007) ajustaram de forma empírica os parâmetros para o modelo CK utilizando 30 rochas. Através da mensuração de permeabilidade vertical, eles obtiveram o melhor ajuste para o produto $k_o \left(\frac{l_e}{l} \right)^2$ – também conhecido como a constante CK – sendo 1000. Desta forma, a permeabilidade intrínseca é dada em (m²), a porosidade total é adimensional e S_o é a área superficial específica multiplicada pela densidade dos grãos, dada em m⁻¹. Em pesquisas de petrofísica, S_o é bem mensurada pelo método BET através da isoterma de adsorção N₂ (PAPE et al. 2000).

4.3. O Modelo “Série-Paralelo” De Gaspari, 2006

Os modelos Série-Paralelo surgiram com o trabalho de Childs e Collins-George em 1950, o qual representa uma forma de se estimar a permeabilidade intrínseca de uma microestrutura porosa a partir da sua distribuição de tamanho de poros (DE GASPARI, 2006). O modelo considera a microestrutura do material estatisticamente homogênea e isotrópica. Considera-se, para seu melhor entendimento, uma amostra cilíndrica de um material poroso como exemplo. Ao se fazer um corte transversal nesta amostra, duas superfícies (ou faces) com distribuição de tamanho de poros semelhantes, ficarão expostas. Partindo-se dos dados extraídos de uma das superfícies planas, sobreposições aleatórias entre essas faces são realizadas. Desta forma, um modelo constituído de fatias sucessivas é gerado, assumindo que o menor poro é responsável pela resistência ao escoamento.

FERNANDES et al. em 2003, estudaram os modelos Série-Paralelo para aplicá-los a rochas reservatório. As inovações presentes nesses dois trabalhos foram:

- A obtenção da DTP pelo uso da técnica de análise de imagens digitais;
- O cálculo da probabilidade de encontro entre os poros com base no número e não no volume de poros.

Ao se avaliar a probabilidade de encontro entre os poros, com base no número de poros, o que se calcula é a razão entre o número de poros de uma dada classe e o número

total de poros do meio. Para entender com mais detalhes a proposta feita pelos autores, veja (DE GASPERI, 2006). Os autores consideram, sem perda de generalidade, apenas três poros de tamanhos diferentes, $r_1 < r_2 < r_3$ presentes na microestrutura de um corpo poroso. Assim, generalizando para n classes de tamanho de poros tem-se a permeabilidade intrínseca (k) como:

$$k = \sum_{i=1}^n \frac{r_i^2}{8} \cdot \phi_i \cdot \left(P_i + 2 \cdot \sum_{j=i+1}^n P_j \right) \quad (57)$$

Considerando-se os poros cilíndricos, a probabilidade P_i é avaliada da seguinte maneira:

$$P_i = \frac{\phi_i / r_i^2}{\sum_{k=1}^n \phi_k / r_k^2} \cdot \phi \quad (58)$$

No presente trabalho, a DTP e a porosidade totais foram obtidas combinando-se PIM e AGN₂.

Capítulo 5. Materiais e Metodologia Experimental

A seguir, são descritos os ensaios de caracterização das rochas selantes utilizadas nos experimentos. Inicialmente apresenta-se a origem das rochas e, posteriormente os ensaios realizados.

5.1. Origem das Amostras

No Brasil, os estudos para o conhecimento da morfologia de rochas selantes foi iniciado pelo CENPES-Petrobras. Todas as amostras analisadas no presente estudo pertencem a campos geológicos brasileiros de gás ou petróleo, cedidas pelo CENPES. Os estudos foram realizados em nove amostras, todas rochas selantes, oriundas de três formações geológicas de gás e petróleo diferentes. Por questões confidenciais e práticas, códigos foram atribuídos às amostras.

Realizaram-se ensaios de PIM e adsorção gasosa N_2 nas nove amostras estudadas, ao passo que medidas de permeabilidade PPD foram realizadas em apenas quatro delas. O QUADRO 2 resume o roteiro experimental do trabalho.

QUADRO 2 – Roteiro experimental.

<i>Amostra</i>	<i>Ensaio Realizado</i>		
	PIM	AGN ₂	Permeabilidade PPD
A41	x	x	
A42	x	x	
A47	x	x	
A49	x	x	
A57	x	x	
A14	x	x	x
A15	x	x	x
A16	x	x	x
A17	x	x	x

5.1.1. Características das Amostras

A FIGURA 26 mostra a fotografia das amostras A49 e A57 que descrevem a caracterização visual para as nove amostras estudadas.



FIGURA 26: Fotografia das amostras A49 e A57, respectivamente.

Além da análise visual, algumas amostras foram levadas ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) num sentido de se fazer um breve estudo micrográfico. A FIGURA 27 mostra a análise MEV para as amostras A42, A47, A49 e A57.

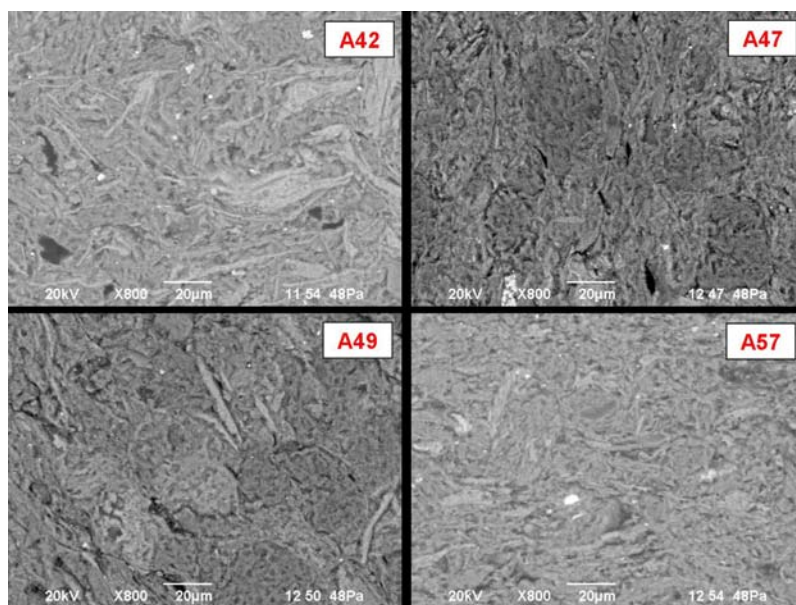


FIGURA 27: Micrografias MEV para algumas das amostras de rochas selantes analisadas.

Pela FIGURA 27, é possível observar que as amostras apresentam uma microestrutura bastante complexa de diferentes tamanhos de poros, com predominância de poros muito

pequenos ($< 1 \mu\text{m}$). Para as quatro amostras alguns espaços vazios estão preenchidos com minerais secundários, como argilas, responsáveis pela coloração mais clara nas micrografias. Mesmo pertencendo a poços distintos, as amostras apresentam coloração similar (acinzentada), característica da composição mineral quartzo, feldspato, mica e minerais opacos. A microestrutura anisotrópica e de tamanho de poros muito pequenos já era de se esperar nas rochas selantes analisadas, pois esses materiais possuem permeabilidade na ordem 10^{-20} m^2 (YANG & APLIN, 2007; SCLÖMER & KROOSS, 1997). Por isso, MEV no presente trabalho apenas ilustra a similaridade das amostras e confirma sua complexidade microestrutural.

5.2. Caracterização por Intrusão de Mercúrio

O QUADRO 3 mostra os parâmetros utilizados nos ensaios PIM, realizados no laboratório LMPT-UFSC. Cada ensaio está dividido em duas etapas: na primeira etapa o ensaio é de baixa pressão, onde passos manuais de N_2 são aplicados; na segunda etapa, o aumento é de alta pressão onde o equipamento realiza o ensaio de forma automática com o auxílio de um reservatório de óleo.

QUADRO 3 – Parâmetros utilizados nos ensaios PIM.

Porosímetro PoreSizer – Modelo 9320 – Micromeritics		
Baixa Pressão: Passos manuais utilizando-se N_2	Pressão de vácuo	50 μmHg
	Tempo de vácuo	~ 1h
	Pressão sobre Hg	0,009 – 0,2020 MPa
	Tempo de equilíbrio de cada passo	300 s
Alta Pressão: Passos automáticos utilizando-se óleo	Tempo de equilíbrio de cada passo	300 s após equilíbrio de volume de intrusão
Pressão máxima sobre Hg		210 MPa
Ângulo de contato Hg		130 °C
Tensão superficial Hg		48.5 N/m^2
Densidade do Hg		13.5355 kg/l (25 °C)

Os dados foram coletados num porosímetro PoreSizer modelo 9320 da marca Micromeritics. O penetrômetro escolhido para o ensaio foi o de número 61707-0750, com volume de capilar disponível $0,392 \text{ cm}^3$, característico para amostras sólidas de porosidade baixa. A FIGURA 28 mostra fotografias do porosímetro e do penetrômetro utilizados.

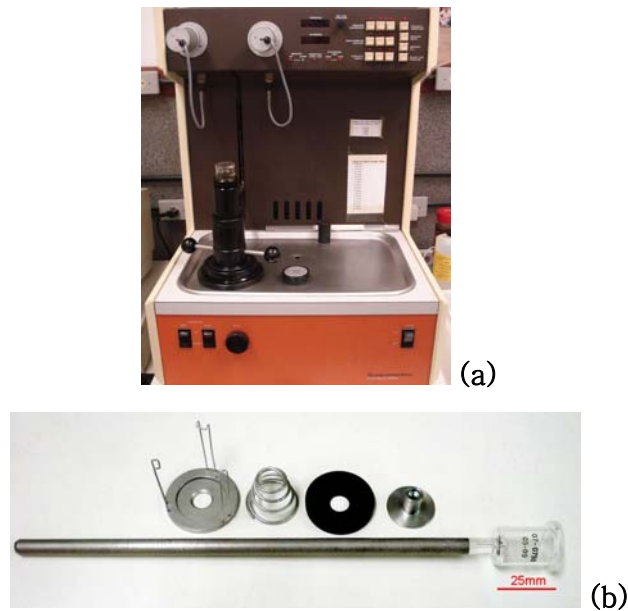


FIGURA 28: Porosímetro (a), penetrômetro e seus componentes (b) utilizados nos ensaios PIM.

A fim de se obter as curvas de intrusão de mercúrio, cada uma das nove amostras de rochas selantes (massa 4,750 – 5,250 g) foi secada em forno estufa na temperatura de 80°C durante 24h. Em seguida, a amostra foi selada no penetrômetro com auxílio de graxa de vácuo, pesada em balança digital de resolução 10^{-3} g e evacuada à pressão de 50 μ mHg. A distribuição do tamanho de poros foi obtida com os valores de volume Hg intrudido em função da pressão aplicada, utilizando-se a Equação de Washburn (12), e os valores de área superficial foram calculados pela equação (19). Em ambos os casos, os dados foram convertidos pelo software acoplado ao equipamento. Conforme se observa no QUADRO 3, a máxima pressão alcançada no ensaio foi de 210 MPa, pressão na qual os poros com tamanho de aproximadamente 62 Å são preenchidos.

5.3. Caracterização por Adsorção Gasosa N₂

Fragments das mesmas amostras de rochas selantes analisadas por PIM, foram também estudadas por adsorção gasosa N₂ (AGN₂). Os ensaios foram conduzidos no laboratório de Petrofísica do CENPES/Petrobras, em um equipamento ASAP 2020 da marca Micromeritics (FIGURA 29) a temperatura de 77 K.

Inicialmente, cada amostra (massa 0,450 – 1,350 g) foi pré-secada em forno estufa a 70 °C durante 3 h, em seguida, transferida para o tubo de ensaio, selada e acoplada à estação degaseificadora do equipamento. Nessa estação, a amostra foi mantida à temperatura de 110 °C sob um vácuo de 5 μmHg durante 10 h. O propósito do tratamento térmico para cada amostra foi garantir que a microestrutura das rochas selantes se mantivesse intacta e, por outro lado, livre de umidade. Para todas as amostras, após o tratamento térmico, a manta de proteção térmica foi removida e as amostras resfriadas à temperatura ambiente. O tubo contendo a amostra foi então pesado, a fim de se obter a massa seca de cada amostra, e, transferido à garrafa de Dewar onde foi submerso em nitrogênio líquido a 77 K para a aquisição dos pontos experimentais.

As isotermas de adsorção obtidas foram analisadas (conforme descrito no capítulo 3.2.6) utilizando-se o método BJH para a obtenção da distribuição do tamanho de poros; a teoria BET para cálculo dos valores de área superficial específica do material e, a equação de Halsey para a mensuração da espessura de multicamadas adsorvíveis. Para tanto, assumiu-se que ocorra nos poros a condensação capilar de menisco esférico.



FIGURA 29: Equipamento ASAP 2020 utilizado nos ensaios de AGN2 (ASAPTM 2020).

5.4. Caracterização da Permeabilidade PPD

Para a determinação da permeabilidade PPD utilizou-se um permeâmetro similar ao apresentado na FIGURA 30, cuja fotografia foi obtida na página da Universidade de Leeds

(UK). Este tipo de equipamento é indicado principalmente para se determinar permeabilidade de rochas muito pouco permeáveis (0,1 mD - 10 nD). Os ensaios foram realizados em apenas quatro das nove amostras disponíveis (amostras A14, A15, A16 e A17) e têm por objetivo obter valores experimentais de permeabilidade que serão comparados com aqueles obtidos de forma empírica no presente trabalho.

As amostras previamente limpas foram cortadas no formato cilíndrico de faces paralelas (plugues). Após encapsuladas no aparato experimental, a permeabilidade das amostras foi medida pelo método “*Pressure pulse-decay*”, conforme descrito na seção 3.3. Entretanto, para as amostras A15 e A16, análises de Tomografia Computadorizada revelaram fissuras nos plugues medidos. Desta forma, novas amostras com formato cúbico foram produzidas. Os valores de permeabilidade mostrados no presente trabalho são, portanto, de amostras cúbicas para A15 e A16 e, de plugues cilíndricos para A14 e A17.



FIGURA 30: Equipamento de Permeabilidade por “*pressure pulse-decay*”. Fonte: UNIVERSITY OF LEEDS.

Capítulo 6. Resultados

6.1. Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados para a caracterização do espaço poroso das rochas selantes analisadas, obtidos por porosimetria de intrusão de mercúrio e adsorção gasosa N_2 . Através desses ensaios, foi possível avaliar a organização microestrutural (em termos de formação poro-garganta) de cada rocha, sua porosidade e distribuição de tamanho de poros, bem como seus valores de área superficial específica. Partindo-se dos resultados de distribuição de tamanho de poros (DTP) obtidos nos ensaios PIM e AGN_2 , determinou-se uma metodologia para a medição da porosidade e DTP total em cada amostra.

Também se estimou a permeabilidade intrínseca das rochas selantes caracterizadas por PIM e AGN_2 utilizando-se os modelos de Carman-Kozeny e “Série-paralelo” De Gaspari 2006. Quatro amostras das nove estudadas, também tiveram sua permeabilidade medida pela técnica “*pressure pulse-decay*”, para fins comparativos.

A seguir são apresentados os resultados e sua discussão.

6.2. Resultados para as Curvas PIM e AGN_2

A FIGURA 31 ilustra as curvas de intrusão e extrusão de mercúrio para as nove amostras de rochas selantes analisadas. Observe-se que A14 e A57 (gráfico d) estão em escala diferente das demais amostras. Todas as rochas analisadas apresentam o fenômeno de histerese, indicado pelas curvas de intrusão/extrusão não-reversíveis.

Conforme se observa nos gráficos de volume acumulado intrudido versus a pressão aplicada, as amostras A49, A14 e A57 são as que menos acumularam volume de mercúrio, (0,0062, 0,0044 e 0,0021 cm^3/g , respectivamente). Por outro lado A41 e A16 acumulam os maiores volumes, 0,025 e 0,040 cm^3/g , respectivamente. As demais amostras acumulam volumes entre 0,01 e 0,017 cm^3/g . Em todas as amostras de rochas selantes analisadas (exceto em A57), pelo menos 50 % do volume Hg intrudido continua aprisionado na rede de

poros quando o ciclo intrusão/extrusão é cessado. Para A16 e A41, esse valor é ainda maior, chega a 65 % e 80 %, respectivamente.

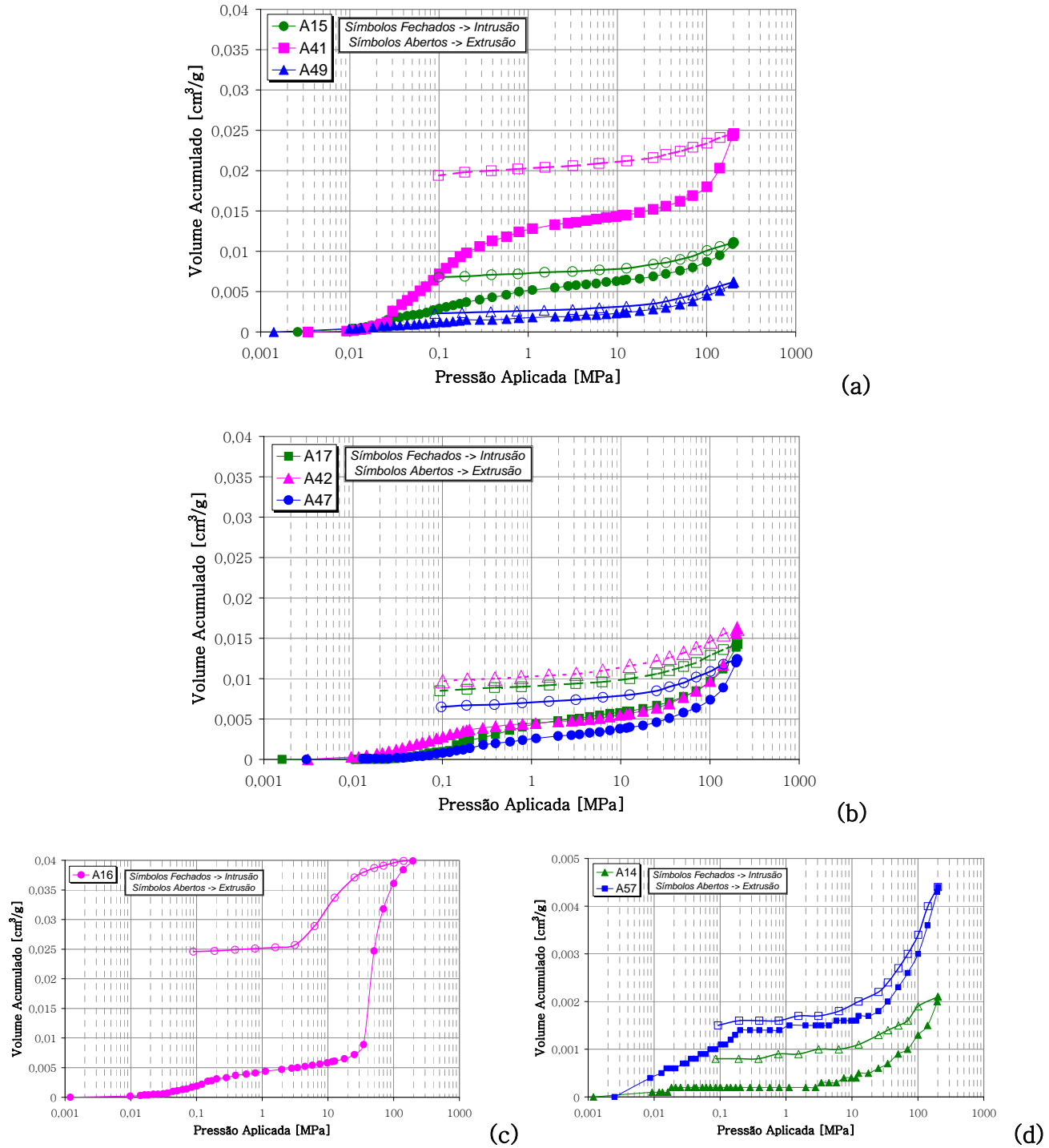


FIGURA 31: Curvas de pressão capilar obtidas por PIM para as rochas selantes em estudo.

Sabe-se que a retenção de mercúrio na estrutura porosa do material está relacionada com o efeito poro-garganta e a conectividade dos poros. A conectividade da rede porosa é um fator importante que dita tanto o preenchimento quanto a evasão do mercúrio no espaço poroso. KAUFMANN et al. 2009 elaboraram um modelo simplificado de rede porosa (veja-se FIGURA 32), contendo poros “com-garganta” maiores e menores, conectados à superfície do material. No modelo, a *situação A* ilustra a intrusão de mercúrio por entre a rede de poros, a *situação B* quando um segundo ciclo de intrusão é aplicado à mesma amostra extrudida após *A*; e a *situação C* representa o preenchimento dos poros pela adsorção N_2 . Em *A*, primeiramente poros maiores conectados à superfície são preenchidos. Como o mercúrio é um líquido não-molhante, apenas com o aumento da pressão (Equação de Washburn), poros menores (e também poros “com-garganta”) serão alcançados pelo mercúrio. As regiões cinza claro representam os poros preenchidos em cada passo de pressão considerado, e as regiões cinza escuro são poros já preenchidos nos passos anteriores. Durante a extrusão é assumido que os poros “com-garganta” permanecem preenchidos, pois o mercúrio é encapsulado nas gargantas, determinando a extensão do pico de histerese (KAUFMANN et al. 2009). Esse volume acumulado na rede porosa, mesmo após a extrusão, está representado pelas regiões de cor preta na *situação B*, quando um segundo ciclo de intrusão é analisado.

Desta forma, para a maioria das amostras analisadas por PIM na presente dissertação, a magnitude da histerese mostrou que pelo menos 50 % do volume de mercúrio intrudido permanece encapsulado na rede de poros após o ciclo de extrusão. Isto acontece porque a fase de mercúrio perde a sua continuidade devido à existência de poros irregulares – poros “com-garganta” – na microestrutura dessas rochas. Na amostra A57, entretanto, a baixa magnitude da histerese indica que os poucos poros acessados por PIM sejam formados de geometrias mais regulares.

Em se tratando da forma apresentada pelas curvas de intrusão capilar, não foi possível observar um intervalo onde a percolação de fluidos ocorresse (veja-se item 2.6, descrição da pressão de percolação), exceto para a amostra A16. Observa-se, entretanto, que todas as curvas designaram comportamentos similares: acumulam uma certa quantidade de mercúrio até a pressão de 0,2 MPa, apresentando um patamar mais

constante na região de aproximadamente 0,2 – 20 MPa e, a partir daí a quantidade de mercúrio intrudido aumenta novamente. Para a amostra A16, além do acúmulo de mercúrio muito maior, o intervalo de percolação é bem definido (entre 30 – 110 MPa). Segundo Schlömer e Krooss 1997, curvas de pressão capilar PIM de comportamento bimodal ou polimodal são características de litologias com microestruturas heterogêneas e complexas, fato que parece ser confirmado para a maioria das rochas selantes analisadas por PIM neste trabalho. Os dados obtidos das curvas de pressão capilar PIM (FIGURA 31) permitiram descrever a complexidade do espaço poroso (existência de poros “com-garganta”) nas rochas selantes analisadas. A partir destes dados experimentais também se mediram propriedades como porosidade, DTP, densidade e área superficial específica para diâmetros de poro de até 60 Å. Tais resultados são discutidos mais à frente.

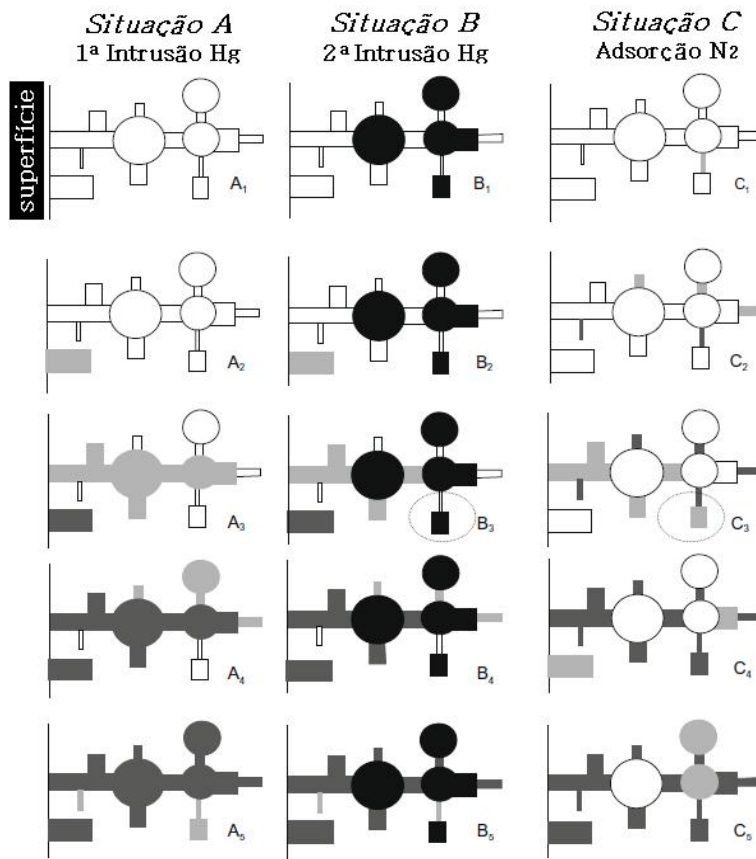


FIGURA 32: Modelo simplificado para dois ciclos de intrusão Hg consecutivos (A e B) e adsorção N₂ (C). Preto: mercúrio retido após 1º ciclo Hg; cinza escuro: poros preenchidos (Hg/N₂) no passo de pressão anterior; cinza claro: poros preenchidos (Hg/N₂) no passo de pressão atual (KAUFMANN et al. 2009).

As isotermas de adsorção/dessorção N_2 a 77 K medidas para as nove amostras de rochas selantes são mostradas na FIGURA 33. Tal como acontece nas curvas PIM, as isotermas não são reversíveis, indicando a presença do fenômeno de histerese. Mesmo as amostras apresentando diferentes quantidades adsorvidas de gás, as isotermas são similares (exceto para A16) e não podem ser enquadradas em um tipo específico da classificação IUPAC (SING et al., 1985). A parte inicial corresponde ao Tipo II, enquanto aquela com presença de histerese, associada com a condensação capilar nos mesoporos, é característica de isotermas do Tipo IV. Entretanto, rigorosamente as amostras não seriam do Tipo IV já que a adsorção para valores maiores de P/P_o é ilimitada. Quanto à classificação do laço de histerese, exceto para A16 (mais uma vez), todas as rochas analisadas são do tipo H4, com as curvas de adsorção/dessorção paralelas e horizontais ao eixo P/P_o . O Tipo H4 está associado com poros do tipo fenda, finos, indicado pelo caráter de isoterma do Tipo I, presente em sólidos microporosos. A amostra A16 apresenta histerese do Tipo H3 (curvas adsorção/dessorção paralelas e horizontais ao eixo de pressões relativas). De acordo com GROEN et al., 2003, os Tipos H2, H3 e H4 são previstos em casos de DTP randômica, de poros interconectados, o que confirma a estrutura anisotrópica nas rochas selantes analisadas. Para todas as rochas selantes analisadas também, há uma região comum onde ocorre clausura no percurso da curva de dessorção ($P/P_o \cong 0,45$). De acordo com ECHEVERRÍA et al., 1999, esse ponto definido é atribuído à tensão superficial entre o gás adsorvível que alcança um estado de desequilíbrio em uma dada pressão relativa. SING, et al., 1985; GROEN et al., 2003 também mencionam que o ponto de “junção abrupta” na curva de dessorção é explicado principalmente pela natureza no gás utilizado, no presente trabalho N_2 .

Observando-se as isotermas das amostras explanadas no gráfico (a) (FIGURA 33), ao contrário do que ocorre nas curvas PIM, A41 adsorve menos fluido por grama de material que A15 e A49. Este fato pode indicar que A41 é formada de poros maiores que são detectados por PIM, ao passo que em A15 e A49 predominam poros menores detectáveis bem mensurados por AGN_2 . A análise de DTP de todas as amostras é realizada na sequência do trabalho.

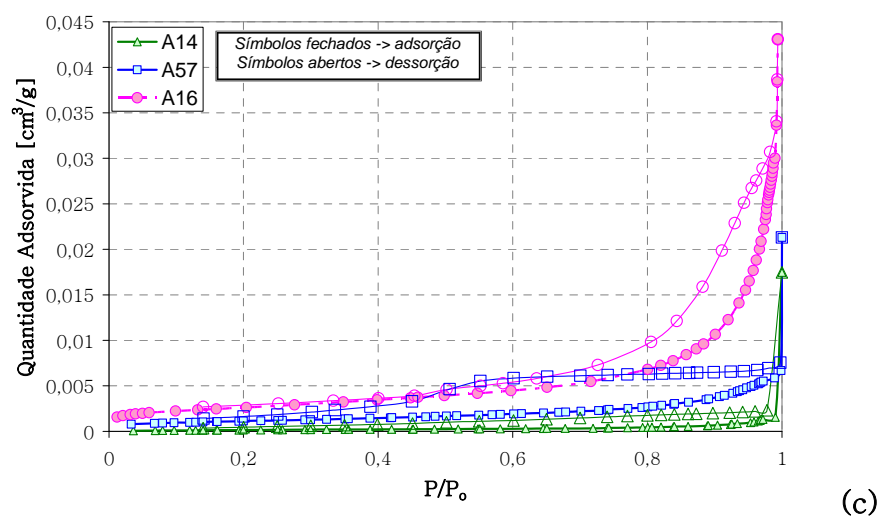
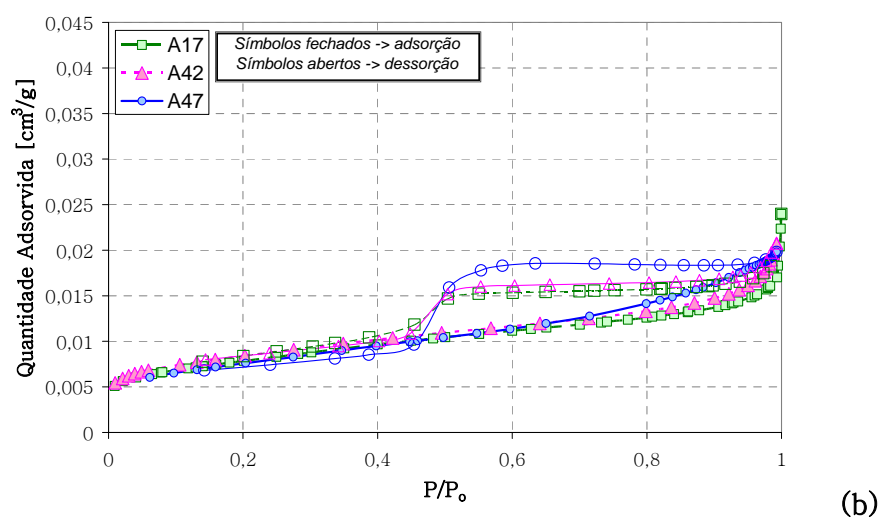
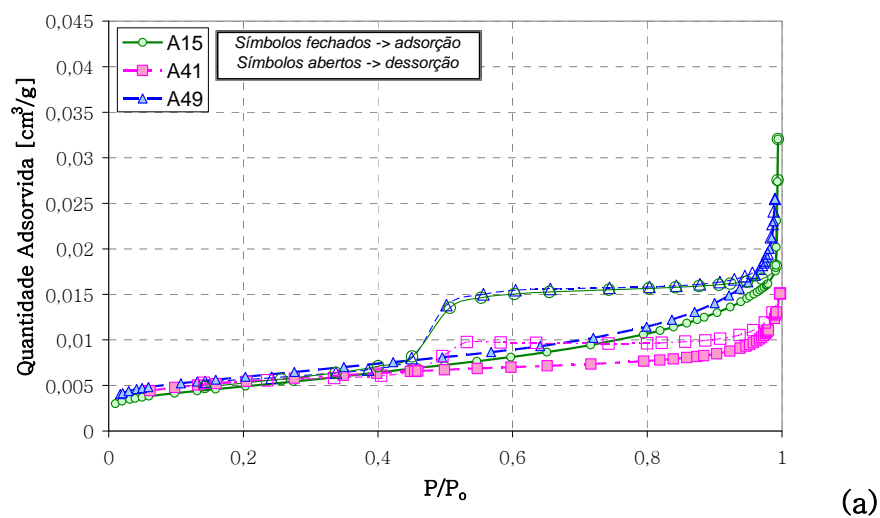


FIGURA 33: Isotermas de Adsorção N_2 medidos para as amostras de rochas selantes.

Análogo ao comportamento apresentado nas curvas PIM, as amostras mostradas no gráfico (b) são muito semelhantes, parecem ser formadas de poros com mesma ordem de tamanho e mesmo grau de complexidade no espaço poroso.

Por outro lado, as isotermas explanadas no gráfico (c) da FIGURA 33 são bem diferentes entre si e também apresentam algumas diferenças entre as isotermas apresentadas em (a) e (b) da mesma figura. A principal semelhança entre as três amostras em (c) é que para baixos valores de pressão relativa elas adsorvem pouquíssima quantidade de N_2 por grama de material. Isso significa que para essas amostras nessa região a técnica AGN_2 detecta um volume de poros menor comparado às demais amostras analisadas, plotadas em (a) e (b).

Para a amostra A16, assim como explanado nos resultados PIM, o comportamento da isoterma é bem diferente do das demais amostras analisadas. Conforme se discutiu acima, a classificação para seu laço de histerese é do Tipo H3, pois não exibe qualquer patamar de adsorção em valores elevados de pressões relativas. O Tipo H3 é observado em agregados de partículas lamelares que originam poros do tipo fenda, mas que não são necessariamente finos, fato comprovado pelas curvas PIM, onde A16 acumula quantidade grande de Hg ($0,04 \text{ cm}^3/\text{g}$), bem maior comparado às demais rochas selantes analisadas.

Para a amostra A14 o patamar de adsorção foi quase que constante em toda a isoterma N_2 e o mais baixo apresentado no presente estudo (máximo de $0,0015 \text{ cm}^3/\text{g}$ até a pressão relativa de 0,99). Isso indica que A14 apresenta poros muito pequenos e em pouca quantidade que mesmo a análise de adsorção N_2 não pôde identificar. O mesmo ocorre na amostra A57. O patamar de adsorção é o segundo mais baixo entre as amostras analisadas constante até a pressão relativa de 0,99 ($0,0066 \text{ cm}^3/\text{g}$), a partir da qual a amostra adsorve uma quantidade de gás maior até a saturação.

Ainda assim, quando comparadas com as curvas de intrusão-extrusão (FIGURA 31 (c) e (d)), as isotermas medidas para as amostras A16, A14 e A57 apresentam comparáveis: A16 é a amostra que mais adsorve fluido por unidade de massa ao passo que, A14 e A57 são as que menos adsorvem.

A Situação C, mostrada na FIGURA 32, exemplifica a adsorção N_2 dentro de um modelo de rede de poros simples. Durante a adsorção, a condensação capilar ocorre

primeiramente nos poros menores seguido dos maiores. Supondo-se que o equilíbrio de ensaio seja alcançado e independa do tempo, nenhum efeito da rede porosa influenciará o resultado. Entretanto, alguns dos poros maiores nunca serão preenchidos, pois por questões experimentais, a máxima pressão relativa alcançada para N_2 não chega à unidade (KAUFMANN et al., 2009). Desta forma, a combinação de PIM e AGN_2 é utilizada para a obtenção da porosidade e da DPT total, conforme metodologia e resultados são discutidos a seguir.

6.3. Análise da Distribuição de Tamanho de Poros

6.3.1. Resultados para a Adsorção N_2

Conforme discutido na seção 3.2.6.4, é possível obter-se a DTP de rochas selantes aplicando-se o modelo BJH na isoterma de adsorção ou dessorção gasosa. Na presente dissertação, o modelo BJH foi utilizado a partir das isotermas de adsorção (símbolos fechados na FIGURA 33) para todas as amostras analisadas. Os cálculos foram feitos automaticamente pelo programa ASAP – acoplado ao equipamento de adsorção/dessorção gasosa – de acordo com a equação (46). O modelo exige que os dados experimentais de volume incremental N_2 sejam ordenados estritamente pelos valores decrescentes de pressões relativas, pois $S(r) = zero$ quando todos os poros estão condensados capilarmente, onde $P/P_o \cong 1$. A partir desse ponto, sabendo-se a variação incremental do volume N_2 , os passos P/P_o e a espessura da camada adsorvida e_a (calculada pela equação (47)), a DTP pode ser então obtida. Os resultados para volume de nitrogênio acumulado e o volume incremental *versus* diâmetro do poro presentes nas rochas selantes são apresentados na FIGURA 34. Como pode ser observado, o intervalo de tamanho de poros investigados por AGN_2 para as rochas selantes está compreendido entre aproximadamente 20 e 600 Å.

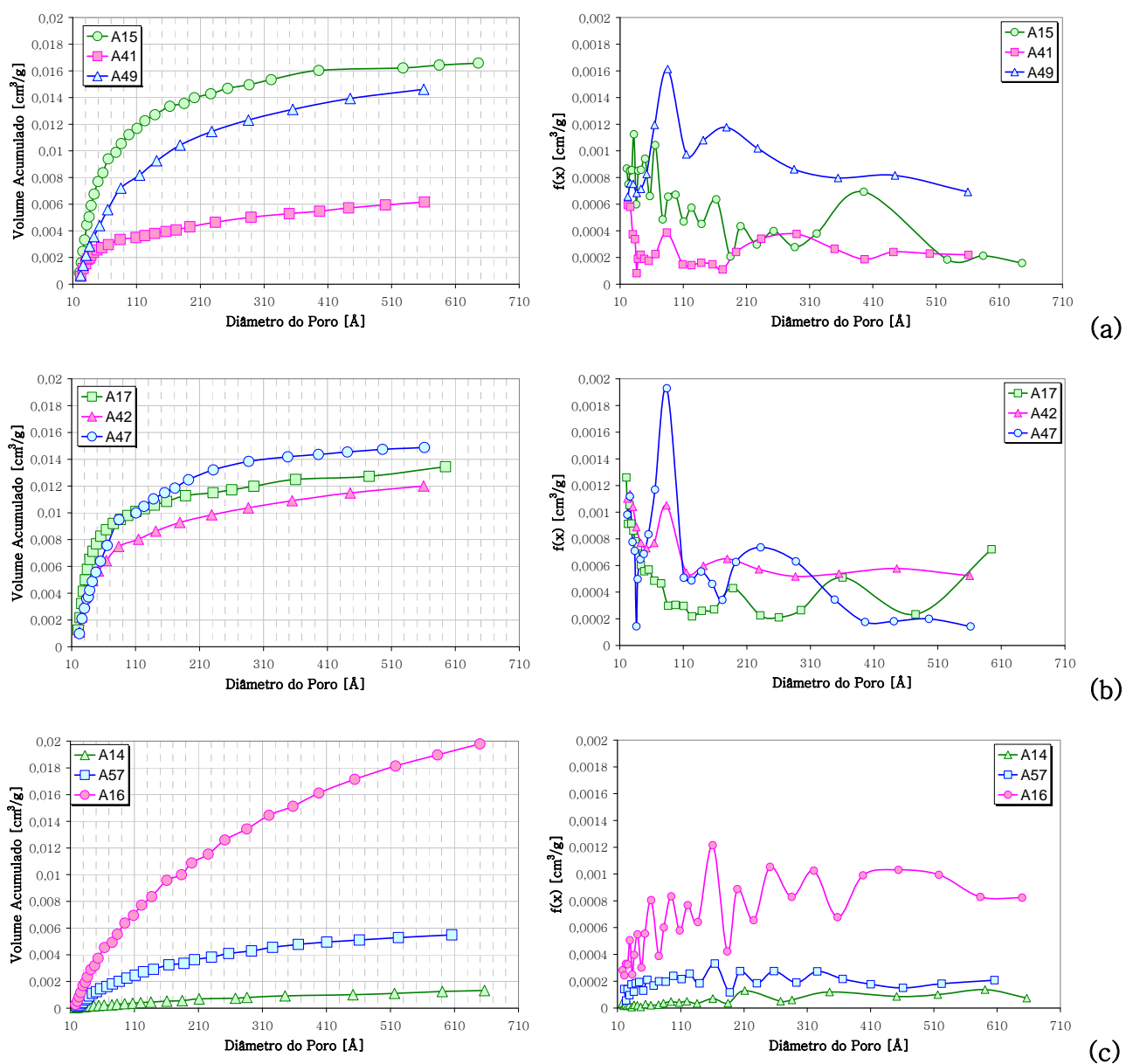


FIGURA 34: DTP derivada das isotermas de adsorção calculadas pelo modelo BJH: volume acumulado e incremental ($f(x)$) de poros.

Para as amostras explanadas nos gráficos (a) e (b) da FIGURA 34, as curvas de distribuição de tamanho de poros acumuladas apresentam o formato côncavo e tendem a um patamar constante para diâmetros de poros maiores que 410 Å. Nessas amostras, o volume de nitrogênio acumulado é grande principalmente na região entre 20 – 210 Å, indicando considerável existência de volume mesoporoso. No gráfico (c) da FIGURA 34, o mesmo ocorre para a amostra A57. Para a amostra A16, porém, o volume de poros parece

continuar a crescer até valores de diâmetros ainda maiores, além desses mensurados por AGN_2 , já que não atinge um patamar definido. Na amostra A14, todavia, além da ausência desse patamar, a curva DTP acumulada é quase uma reta. Conforme mostra a *Situação C* da FIGURA 32, poros muito grandes, presentes na microestrutura de um material, podem não ser mensurados por AGN_2 uma vez que por questões experimentais a unidade de pressão relativa nunca é atingida. Isso explica porque o volume acumulado de poros na amostra A16 não alcança um patamar definido nos experimentos de adsorção N_2 , uma vez que essa rocha deve apresentar poros maiores não mensurados por essa técnica. Por outro lado, A14 parece ser formada de poros tão pequenos que as moléculas de N_2 não podem acessar. Para essa amostra, os resultados obtidos por AGN_2 e o modelo BJH parecem não ser muito confiáveis, por isso uma análise mais cautelosa dessas rochas deve ser feita no cálculo de porosidade e DTP total.

6.3.2. Resultados para a Intrusão de Mercúrio

A FIGURA 35 mostra as curvas DTP para as nove rochas selantes analisadas por PIM. Como pode ser observado, são explanadas curvas de volume de poros acumuladas e incrementais ($f(x)$) para diferentes passos de pressões aplicados. A faixa de diâmetros de poros analisada por essa técnica vai de 60 Å até aproximadamente 100 µm. As curvas DTP foram calculadas a partir dos dados de intrusão de mercúrio (símbolos fechados da FIGURA 31) utilizando-se a Equação de Washburn (12), discutida no Capítulo 3.3.1.

Os gráficos de volumes incrementais revelam que a maioria das amostras apresenta uma quantidade grande de mesoporos localizada entre 62 Å e 1000 Å, sendo que essa região contribui significativamente para o aumento no volume de poros em todas as rochas analisadas. A maioria das amostras é formada por curvas polimodais de tamanho de poros e apenas A16 parece ser formada por uma curva monomodal, que acumula o maior volume de poros (0,0401 cm^3/g) entre as amostras analisadas. A14 e A57, por outro lado, acumulam o menor volume de poros – 0,0021 e 0,0044 cm^3/g , respectivamente.

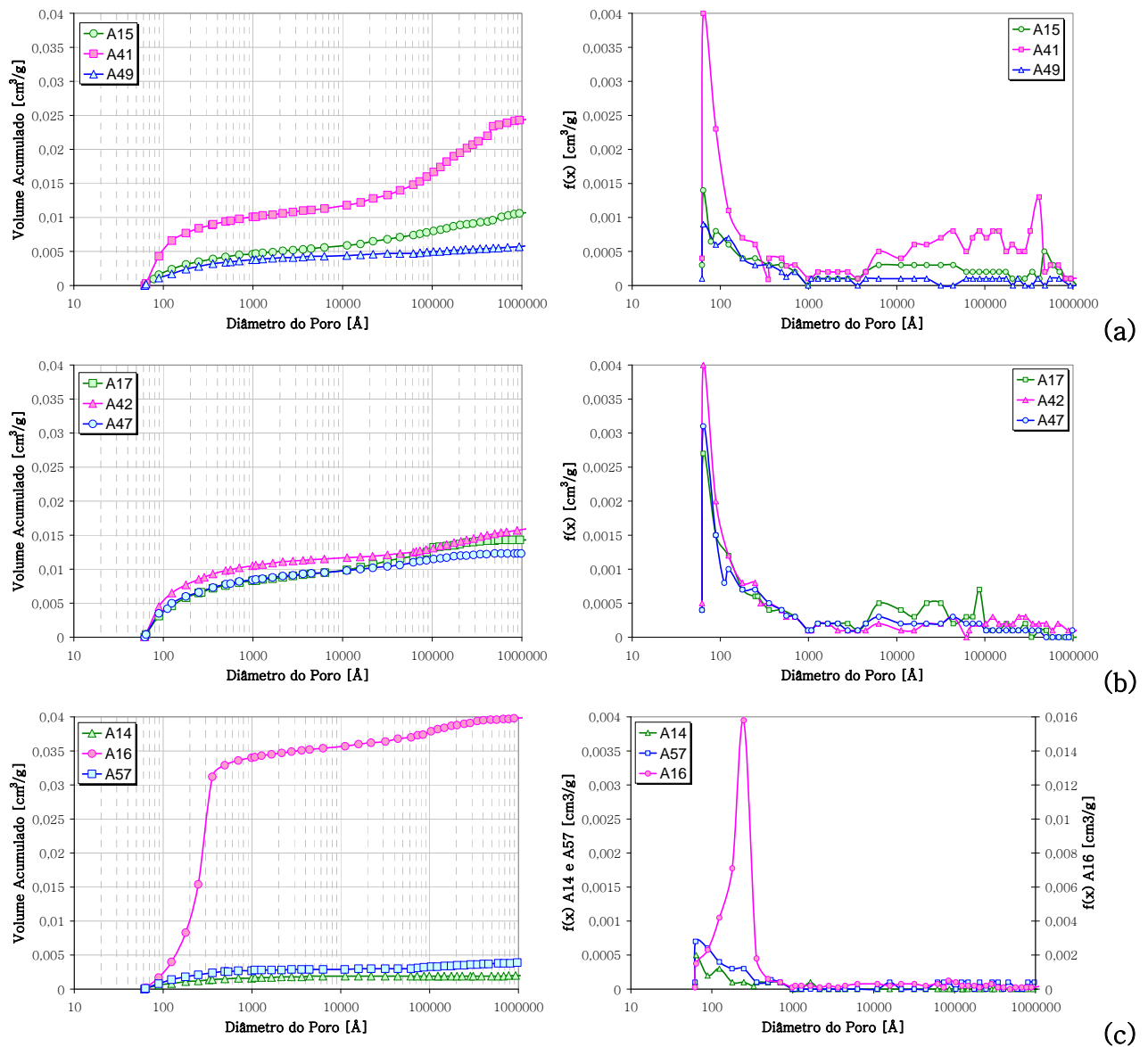


FIGURA 35: Curvas DTP obtidas por intrusão de mercúrio: volume acumulado e volume incremental $f(x)$). O menor raio corresponde à máxima pressão atingida (210 MPa). Eixo X em escala logarítmica.

Apesar das nove amostras analisadas serem designadas por rochas selantes, percebe-se que por pertencerem a diferentes profundidades e formações geológicas, elas diferem nos seus valores de porosidade. Ainda assim, conforme descreve o QUADRO 4, as duas técnicas revelam que as amostras analisadas apresentam valores de porosidade baixos. Para PIM a porosidade variou entre 0,57 % e 9,66 %, enquanto que para AGN_2 o intervalo foi de 0,46 % a 4,75 %. Como pode ser observado, apenas para as amostras A42, A47, A49 e A17 os valores de porosidade obtidos nas duas técnicas são bem próximos.

Isso pode ser explicado porque essas rochas são formadas por estrutura porosa cujo tamanho é principalmente na ordem de mesoporos – região bem mensurada tanto em PIM quanto em AGN₂. Nas amostras A41 e A16, o valor de porosidade obtido por PIM é pelo menos 50 % maior, pois essas amostras apresentam volume de poros expressivos em regiões cujos diâmetros de poros não são mensuráveis por AGN₂. O QUADRO 4 também descreve os valores de densidades secas aparente (medidas quando a amostra é imersa no mercúrio) e da matriz sólida (quando o último passo de pressão é aplicado na amostra durante o ensaio PIM), bem como os valores de porosidade obtidos nas duas técnicas. Os resultados de densidade aparente seca foram utilizados para o cálculo da porosidade em todas as amostras.

QUADRO 4 – Valores de porosidade obtidos considerando o alcance de cada técnica nas amostras analisadas. Os valores de densidade foram mensurados apenas por PIM.

AMOSTRA	POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO				ADSORÇÃO GASOSA N ₂	
	Densidade (g/cm ³)		V _{vazios} (cm ³ /g)	φ (%)	V _{vazios} (cm ³ /g)	φ (%)
	Aparente	Matriz sólida				
A41	2,5269	2,6832	0,0246	6,21	0,0146	3,69
A42	2,5467	2,6564	0,0162	4,13	0,0120	3,06
A47	2,6173	2,7051	0,0124	3,25	0,0148	3,87
A49	2,6246	2,6678	0,0062	1,63	0,0061	1,60
A57	2,8323	2,8677	0,0044	1,25	0,0054	1,53
A14	2,7335	2,7492	0,0021	0,57	0,0013	0,35
A15	2,5570	2,6320	0,0111	2,84	0,0165	4,22
A16	2,4087	2,6660	0,0401	9,66	0,0197	4,75
A17	2,5944	2,6940	0,0143	3,71	0,0134	3,48

6.3.3. Metodologia para a determinação da Porosidade e DTP Totais

A metodologia utilizada na presente dissertação para o cálculo da porosidade e DTP total em rochas selantes, considera a soma dos volumes incrementais de fluido a partir dos menores poros. Desta forma, os volumes incrementais acumulados dos poros menores, mensurados na adsorção N₂, são acrescidos por aqueles maiores mensurados por PIM.

Nos experimentos realizados, os ensaio AGN₂ compreenderam a faixa de aproximadamente 20 – 600 Å (veja-se FIGURA 34), enquanto PIM a faixa aproximada de 62 Å – 100 μm (FIGURA 35). Assim, há um intervalo de tamanho de poros comum

mensurado pelas duas técnicas onde cada uma delas apresenta incertezas em seu extremo quando o seu limite é ultrapassado (GREGG & SING). Por isso, é necessário considerar-se uma região de tamanho de poros que seja bem medida tanto por AGN₂ como por PIM e, a partir dela estimar-se o ponto onde a variação do volume de fluido na estrutura porosa seja igual para um determinado passo de pressão aplicado, tanto em AGN₂ quanto em PIM. Quando esta variação for idêntica, determina-se então o diâmetro de poro a partir do qual o volume incremental acumulado por AGN₂ deve ser somado dos volumes incrementais medidos na intrusão de mercúrio, obtendo-se desta forma a porosidade e a DTP totais para as rochas selantes analisadas. A seguir descreve-se a metodologia adotada na presente dissertação:

- A) Inicialmente as curvas AGN₂ e PIM (FIGURA 34 e FIGURA 35, respectivamente), de volume acumulado *versus* o diâmetro de poros, são plotadas em escala linear partindo-se dos menores diâmetros medidos para cada técnica até aproximadamente 600 Å. Essa região compreende a faixa de tamanho de poros (62 a 600 Å) comumente medida pelas duas técnicas. Em seguida, um ajuste de função para cada uma das curvas deve ser aplicado a fim de se obter a equação e os coeficientes que descrevam o comportamento representativo desses pontos experimentais. Neste trabalho todos os ajustes foram obtidos utilizando-se equações disponíveis no Software OriginPro 7.0, o QUADRO 5 traz a descrição das equações utilizadas. A FIGURA 36 mostra a concordância entre os pontos experimentais e as curvas ajustadas para os dados AGN₂ (a) e PIM (b) da amostra A42. No Apêndice A essas curvas são também explanadas para todas as amostras de rochas selantes analisadas. O QUADRO 6 traz as equações de ajuste e os valores de χ^2_{red} e R^2 muito próximos a zero e 1, respectivamente, indicando que os ajustes são bons. Como pode ser visto, para a maioria das amostras, os dados PIM obedecem ao comportamento da equação Log3P1, enquanto que em AGN₂ as amostras tiveram os ajustes alternados entre as equações Log3P1, LangmuirEXT1 e Cubic. Esta última foi utilizada na amostra A14 que demonstrou comportamento diferente ao das demais amostras.

QUADRO 5 – Equações empíricas utilizadas nos cálculos das curvas ajustadas.

Número	Nome	Equação
I	LangmuirEXT1	$y = \frac{(a.b.x^{(1-c)})}{(1 + b.x^{(1-c)})}$
II	Log3P1	$y = a - b.\ln(x + c)$
III	ExpAssoc	$y = y_o + A1.(1 - \exp\left(\frac{-x}{t1}\right)) + A2.(1 - \exp\left(\frac{-x}{t2}\right))$
IV	Cubic	$y = A + B.x + C.x^2 + D.x^3$

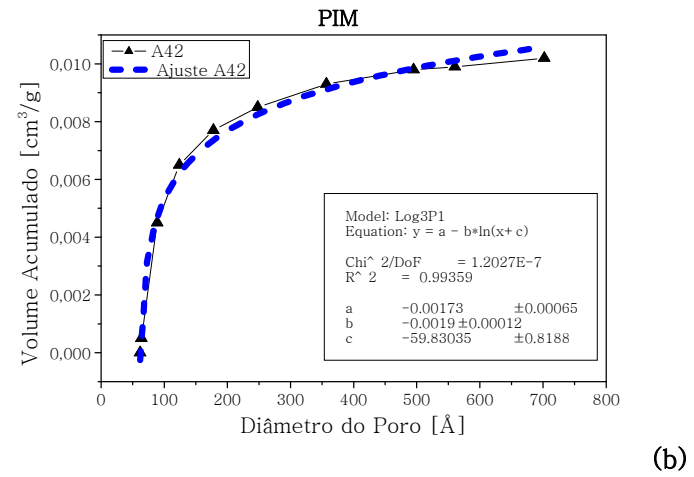
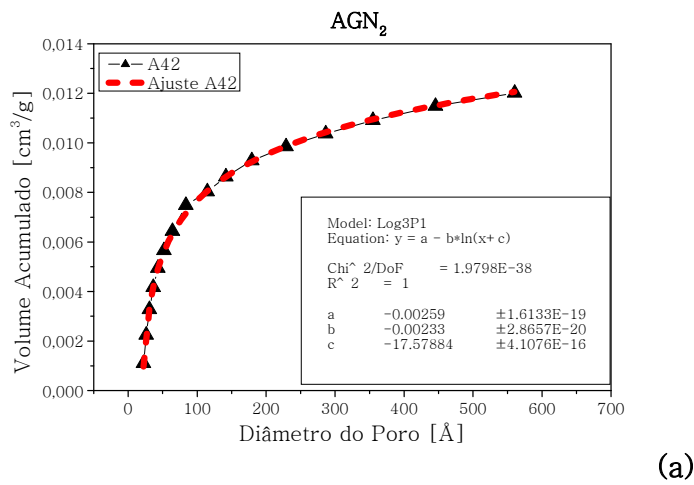


FIGURA 36: Ajuste (pontilhados) para as curvas experimentais do volume acumulado de poros (símbolos) medido por AGN2 (a) e PIM (b) na rochas A42.

QUADRO 6 – Equações ajustadas e valores de χ^2_{red} e R² obtidos para todas as amostras.

AMOSTRA	Ajuste AGN ₂			Ajuste PIM		
	Equação	χ^2_{red}	R ²	Equação	χ^2_{red}	R ²
A41	Log3P1	2,67 x 10 ⁻⁸	0,9951	ExpAssoc	4,72 x 10 ⁻⁹	0,9990
A42	Log3P1	1,97 x 10 ⁻⁹	0,9983	Log3P1	1,20 x 10 ⁻⁷	0,9935
A47	LangmuirEXT1	1,48 x 10 ⁻⁷	0,9937	Log3P1	4,35 x 10 ⁻⁸	0,9957
A49	Log3P1	4,84 x 10 ⁻⁸	0,9981	Log3P1	1,16 x 10 ⁻⁸	0,9951
A57	Log3P1	3,64 x 10 ⁻⁹	0,9988	Log3P1	7,08 x 10 ⁻⁹	0,9948
A14	Cubic	3,38 x 10 ⁻¹⁰	0,9980	Log3P1	1,11 x 10 ⁻⁹	0,9975
A15	LangmuirEXT1	3,44 x 10 ⁻⁷	0,9868	Log3P1	7,76 x 10 ⁻⁹	0,9979
A16	LangmuirEXT1	1,06 x 10 ⁻⁷	0,9973	LangmuirEXT1	1,94 x 10 ⁻⁶	0,9931
A17	Log3P1	1,93 x 10 ⁻⁷	0,9848	Log3P1	5,19 x 10 ⁻⁸	0,9957

B) A partir dos ajustes das curvas experimentais AGN₂ e PIM, de volumes de poros acumulados *versus* diâmetro de poros, obteve-se o ponto onde a declividade dessas curvas é exatamente a mesma, conforme descrito acima – o ponto onde a variação do volume de fluido pelo passo de pressão dado é igual nas duas técnicas. Na presente metodologia, considera-se que quando a derivada entre essas curvas coincidir pela primeira vez, aí se encontra o tamanho de poros igualmente mensurado nas duas técnicas, onde elas devam ser combinadas. Assim, os volumes incrementais dos poros menores, bem mensurados por AGN₂, são acumulados até esse tamanho de poro de intersecção entre as derivadas. Para os tamanhos de poros maiores, a partir da intersecção, soma-se os volumes incrementais obtidos por PIM. A FIGURA 37 mostra a região de intersecção entre as derivadas das curvas experimentais e ajustadas obtida para a amostra A42. Como pode ser visto, para esta amostra a intersecção ocorre quando o diâmetro de poro é de 240 Å. Os valores de diâmetros de poros onde as declividades AGN₂ e PIM se interceptam, estão mostradas para as demais amostras no Apêndice B. As FIGURAS 38, 39 e 40 apresentam os resultados de DTP incremental total (f(x) total), o volume de poro acumulado medido por BJH e por PIM e, a

porosidade total (junção) medida pelas duas técnicas. Observa-se que as escalas nos gráficos da FIGURA 40 são diferentes pois trata-se de amostras cujos valores de porosidade são muito menores (A14 e A57) ou muito maior (A16) que as demais rochas selantes analisadas. Os dados de DTP incremental total foram utilizados na previsão de permeabilidade empregando-se o modelo “Série-Paralelo” De Gaspari 2006, assim como valores de porosidade total que também foram utilizados no modelo Carman-Kozeny. A FIGURA 41 exibe o gráfico de colunas que compara os valores de porosidade BJH, PIM e a total, obtidos para as 9 rochas selantes estudadas. Como pode ser visto, o tamanho máximo de diâmetro de poro considerado na análise BJH e o mínimo em PIM, corresponde ao ponto de intersecção onde as duas técnicas se complementam.

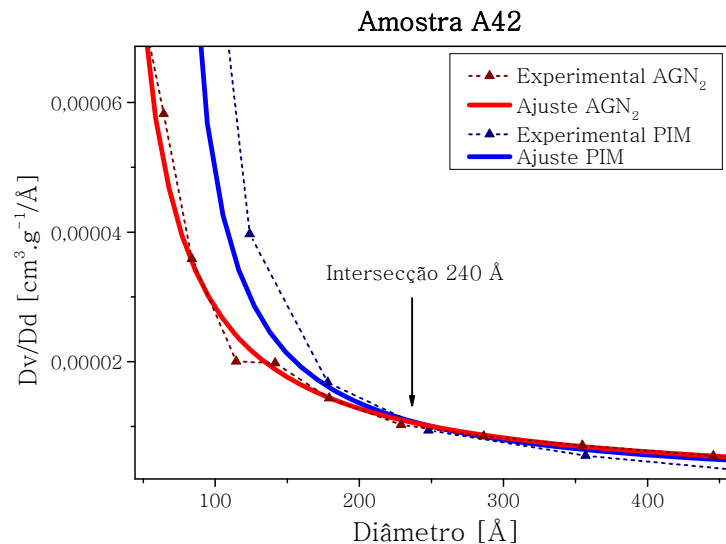


FIGURA 37: Amostra A42: Intersecção entre as derivadas (AGN2 e PIM) do volume acumulado *versus* diâmetro de poro. Linhas contínuas (ajuste), linhas pontilhadas (dados experimentais).

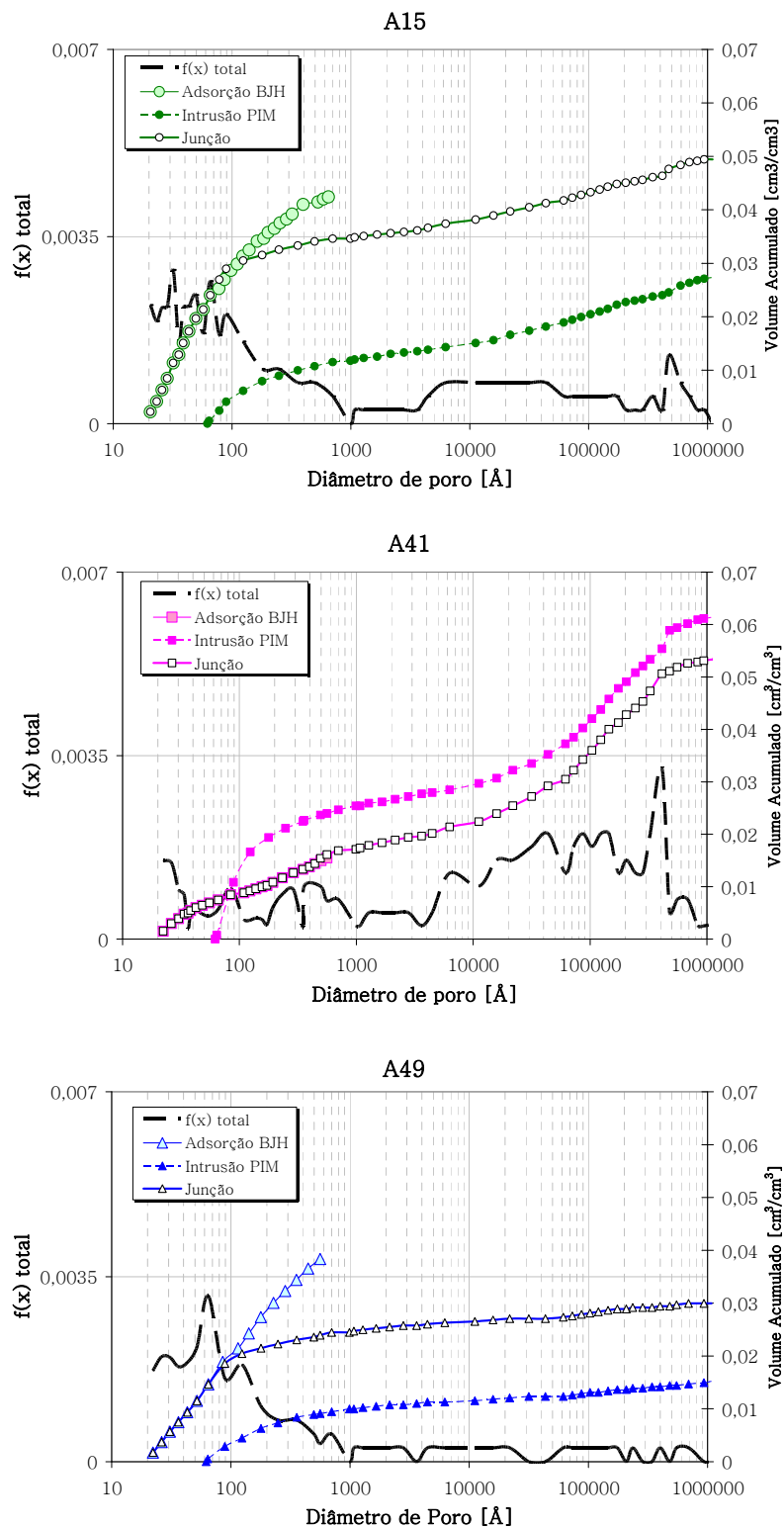


FIGURA 38: Curvas de DTP ($f(x)$ total) e porosidade total (junção) para as amostras A15, A41 e A49.

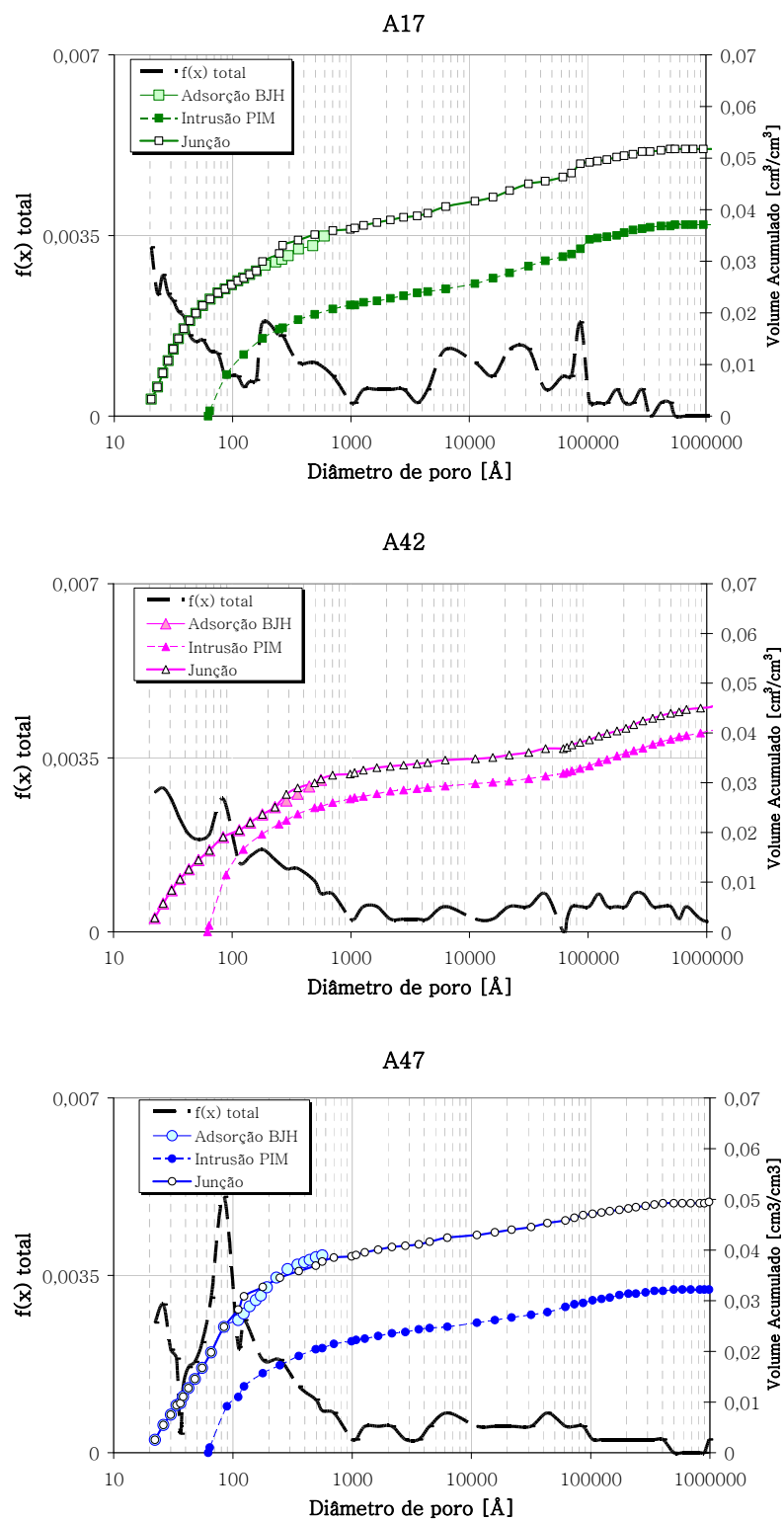


FIGURA 39: Curvas de DTP ($f(x)$ total) e porosidade total (junção) para as amostras A17, A42 e A47.

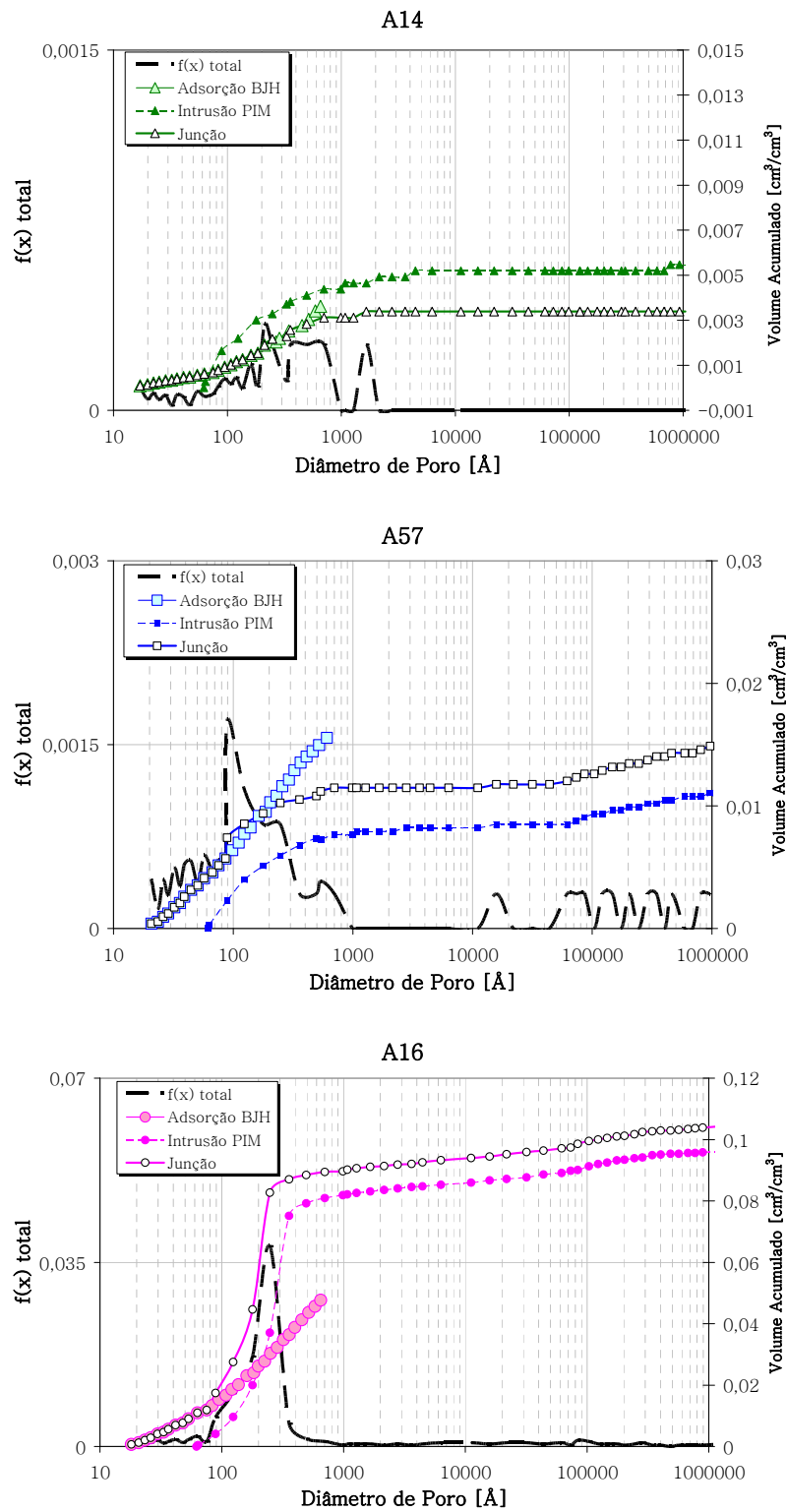


FIGURA 40: Curvas de DTP ($f(x)$ total) e porosidade total (junção) para as amostras A14, A57 e A16.

Conforme mostrado nas FIGURAS 38, 39 e 40, o método utilizado para medir-se a distribuição de tamanho de poros e porosidade total, combinando-se AGN_2 e PIM, parece funcionar bem para a maioria das rochas selantes analisadas. As curvas de junção, que indicam a porosidade total das amostras, foram obtidas multiplicando-se o volume total acumulado de poros pela densidade aparente seca de cada rocha selante. Essas curvas apresentaram em sua maioria o comportamento côncavo ao eixo de diâmetro dos poros, atingindo um patamar constante para diâmetros maiores medidos em PIM, o que significa que não há poros maiores na estrutura dessas rochas. Para todas as amostras (exceto A41 e A14), o volume de poros obtido pela curva de junção é um valor maior do que aquele mensurado por PIM. Para essas amostras o volume de poros calculados por BJH acrescenta na porosidade total, pois PIM não enxerga os poros menores que 60 Å, ao passo que BJH chega até os poros com diâmetro de 20 Å. Nas amostras A41 e A14, entretanto, ocorre um comportamento não esperado na curva de junção, pois o volume de poros acumulados por ela é menor que aqueles acumulados em PIM. Uma explicação para esse fato seria a existência de muitos poros “com-garganta” nessas duas rochas, que nos experimentos PIM estão sobreestimando a existência de poros menores em detrimento dos maiores. Outra explicação seria a heterogeneidade entre as amostras de cada rocha, utilizadas em PIM e AGN_2 . No roteiro experimental primeiramente realizaram-se os ensaios PIM (massa das amostras 4,750 – 5,250 g) seguidos dos ensaios AGN_2 (massa das amostras 0,450 – 1,350 g). As amostras de cada rocha selante para os dois ensaios nunca foram exatamente a mesma, sempre uma parte de uma amostra um pouco maior. Além disso, a massa utilizada nos testes de adsorção é muito pequena, podendo não ser suficientemente representativa. Ainda assim, para a maioria das amostras, as análises AGN_2 e PIM concordam bem, especialmente para as amostras explanadas na FIGURA 39. Desta forma, as rochas selantes analisadas são materiais cuja microestrutura é anisotrópica, de diferentes tamanhos de poros que não podem ser mensurados por somente uma das duas técnicas utilizadas no trabalho. As curvas de $f(x)$ total revelam que há uma quantidade considerável de poros principalmente na região de 20 – 1000 Å para essas rochas.

Outro fato importante a ser observado na FIGURA 40 é o comportamento da curva BJH para a amostra A16. O volume de poros acumulados medidos pelo método BJH é menor que aquele mensurado em PIM. Este fato pode ser explicado pela existência de macroporos na microestrutura dessa rocha que não são bem mensurados por AGN_2 (veja-se FIGURA 32 situação C5, o poro maior permanece vazio). Assim, mesmo na amostra A16, cuja porosidade total é bem maior que as demais rochas selantes analisadas, a metodologia para a junção das curvas AGN_2 e PIM parece funcionar bem.

Através da FIGURA 41 é possível a comparação visual entre os valores de porosidade BJH, PIM e total obtidos para as nove rochas selantes estudadas. Exceto para as amostras A41 e A16, cuja contribuição de porosidade PIM foi maior que a contribuição AGN_2 , em todas as amostras o volume de poros medidos por AGN_2 até o ponto de intersecção é tão expressivo quanto aquele medido por PIM. Desta forma há a indicação que A41 e A16 sejam formadas DTP bem mensuradas por PIM. A amostra A14 apresenta valores de porosidade inferiores às demais rochas analisadas. Os resultados obtidos por BJH revelam que A14 deve ser formada de microporos que até mesmo AGN_2 não pôde identificar.

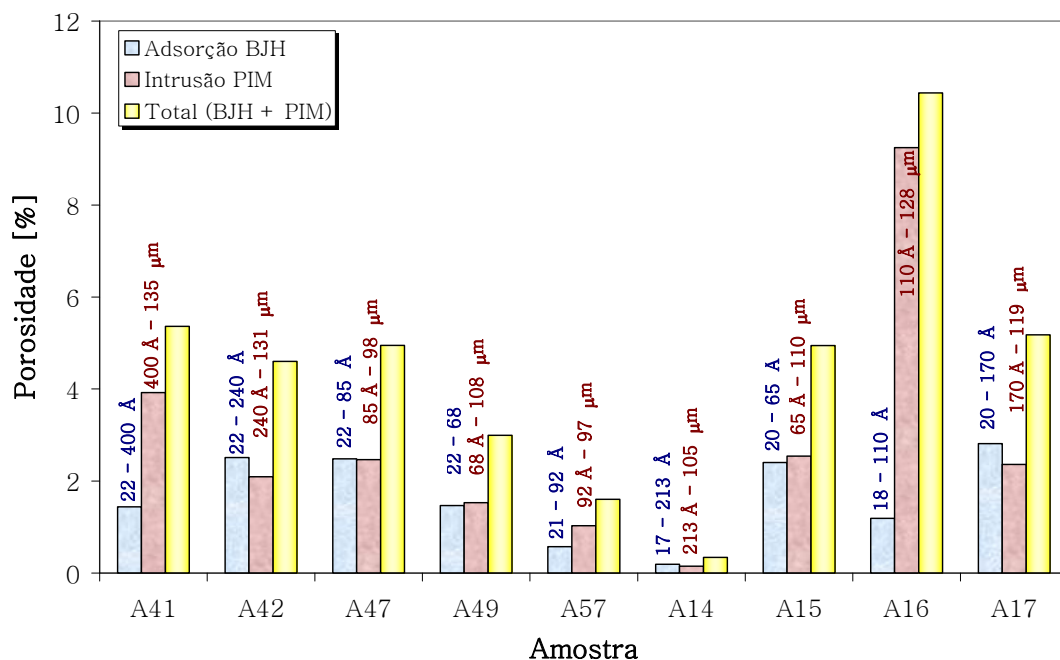


FIGURA 41: Valores das porosidades obtidas pela metodologia aplicada no presente trabalho. A porosidade total é a soma das porosidades consideradas nos ensaios AGN_2 e PIM até a intersecção.

O QUADRO 7 compara os valores de porosidade total obtidos para as rochas selantes analisadas no presente estudo, com faixa de valores para outros trabalhos reportados na literatura. Como pode ser visto, os resultados estão em bom acordo.

QUADRO 7 – Valores de porosidade comparados à literatura.

POROSIDADE [%]									
Estudo		Presente Trabalho	Outros Trabalhos	Li et al. 2005	Agosta et al. 2007	Schlömer & Krooss 1997	Mallon et al. 2008		Yang & Aplin 2007
Método		AGN ₂ + PIM		Gás He	Gás He	PIM	Gás He	PIM	PIM
AMOSTRA	A41	5,35		Campo de Weyburn 0,2 – 8,4	Campo Itália Central 0,56 – 5,4	Campo de Haltenbanken e Bacia Norte da Alemanha 0,3 – 6,7	Campo em UK 4,4 – 11,5	Campo em UK 8,5 – 12,0	Campos: Mar do Norte, Golfo do México e Mar Caspian 6 – 27
	A42	4,60							
	A47	4,95							
	A49	3,00							
	A57	1,48							
	A14	0,33							
	A15	4,95							
	A16	10,45							
A17	5,20								

6.4. Cálculo da Área Superficial Específica: PIM x AGN₂

A área superficial específica das rochas selantes foi obtida no presente estudo tanto pela análise de adsorção gasosa N₂ quanto pelo ensaio de intrusão Hg. Para os cálculos de adsorção N₂, a teoria BET (discutida na seção 3.4.6.2) foi utilizada. A faixa de pressões utilizadas para os cálculos foi de $0,02 < P/P_0 < 0,20$ onde o fenômeno de adsorção é dominante, com apenas adsorção pura nas paredes dos poros. Os cálculos de área superficial específica obtidos da análise PIM foram feitos conforme descrito na seção 3.3.2, para um trabalho dW requerido ao imergir um fragmento de rocha selante com área dS em mercúrio (fluido não-molhante).

Os valores de superfície específica interna (S_o) em m²/g de material, obtidos por PIM e por AGN₂ para as nove rochas analisadas estão listados no QUADRO 8. Conforme é esperado em ensaios de adsorção gasosa, que utilizando um gás de determinada área molecular é capaz de recobrir toda a superfície do material a começar pelos poros

menores, as superfícies específicas medidas com o auxílio da equação BET são maiores que os valores obtidos por PIM em todas as amostras. A FIGURA 42 ilustra a comparação dos valores de S_0 obtidos para as duas técnicas, onde a linha amarela no gráfico enfatiza essa diferença em porcentagem. Esta diferença é explicada porque o método BET considera a camada de gás adsorvida em toda a estrutura porosa do material, incluindo os menores poros, os quais em grande quantidade são os principais responsáveis pelo aumento no valor de S_0 . Ao passo que PIM, no presente trabalho, mensurou S_0 apenas para os poros com diâmetros maiores que 62 Å. Para a amostra A16 a similaridade nos valores de superfície específica entre as duas técnicas é explicada porque essa amostra apresenta um volume de poros significativo e bem definido na região de diâmetros de 100 a 400 Å – região bem mensurada por PIM. A existência de poros menores nessa amostra parece ser pouco expressiva, uma vez que o valor de área superficial específica mensurado por BET é apenas 6,4 % maior. Ainda observando-se o gráfico da FIGURA 42 é possível notar que as amostras A57 e A14 possuem valores de S_0 bem menores que as médias obtidas para as duas técnicas. Uma razão para isso pode ser a presença de poucos poros na microestrutura dessas rochas. Uma outra seria a existência de poros tão pequenos nessas amostras que nem AGN_2 nem PIM conseguem acessar. Para as amostras A41, A42, A47, A49, A15 e A17 a média da diferença entre os valores de S_0 medidos pelas duas técnicas foi de 83 %. Isto demonstra que a maioria das rochas selantes estudadas na presente dissertação apresenta uma quantidade considerável de poros menores que aproximadamente 60 Å, os quais contribuem para o aumento de S_0 . Desta forma, BET parece mensurar satisfatoriamente os valores de áreas superficial específica nas rochas selantes analisadas. Schlömer & Krooss em 1997, estudando rochas capeadoras, obtiveram por PIM valores de área superficial específica variando entre 1,47 – 26,75 m²/g.

QUADRO 8 – Valores de superfície específica obtidos por Intrusão Hg e adsorção N₂ (m²/g).

	<i>A41</i>	<i>A42</i>	<i>A47</i>	<i>A49</i>	<i>A57</i>	<i>A14</i>	<i>A15</i>	<i>A16</i>	<i>A17</i>	<i>Média</i>
PIM	3,79	3,85	3,02	1,10	0,88	0,55	1,57	6,57	2,87	2,69
AGN ₂	12,42	19,23	17,44	13,57	3,27	1,13	13,96	7,02	18,02	11,78

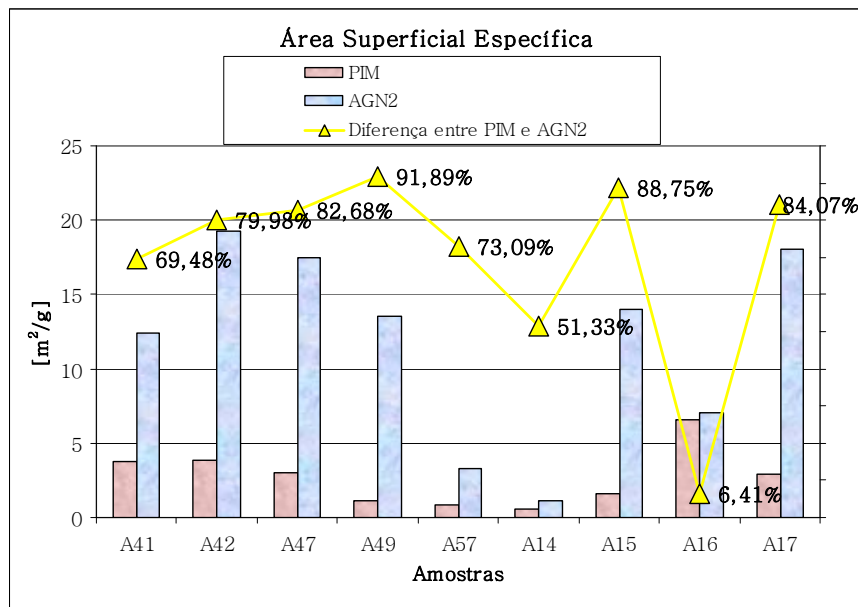


FIGURA 42: Comparação dos valores de área superficial específica obtidas por PIM e AGN2.

6.5. Previsão da Permeabilidade Intrínseca

Pape et al (1999) reportaram que reduções drásticas de permeabilidade podem ser resultantes do crescimento de quantias minúsculas de minerais secundários como argila em grãos de quartzo, que mudam a geometria dos capilares. Eles citam também que dependendo da formação litológica das rochas, a relação entre a permeabilidade (k) e a porosidade (ϕ) pode ser descrita por diferentes modelos, mas que a maioria deles expressa k como um produto de ϕ e um parâmetro medido, sendo que esse parâmetro pode ser diâmetro de grão, raio dos poros ou superfície específica do material. No presente trabalho valores de permeabilidade intrínseca foram estimados para as nove rochas selantes. De tal forma, os valores de porosidade e DTP total, bem como os valores de área superficial específica BET mensurados, foram utilizados nos modelos Carman-Kozeny e “Série-Paralelo” De Gaspari 2006.

O QUADRO 9 explana os valores de permeabilidade intrínseca medidos e estimados para as rochas em estudo, bem como faixa de valores de permeabilidade obtido para outras rochas selantes, reportados na literatura.

A investigação experimental de permeabilidade do presente trabalho foi realizada num laboratório da Petrobras, em apenas quatro das nove rochas selantes disponíveis. Conforme já discutido anteriormente, medições experimentais de permeabilidade geralmente são muito demoradas, caras, de difícil manuseio e algumas vezes imprecisas, em especial para rochas selantes cujos valores de permeabilidade são menores que 1 nDarcy. Nos experimentos realizados, inicialmente mediu-se a permeabilidade em plugues cilíndricos feitos para as quatro amostras. Entretanto, uma análise de tomografia computadorizada mostrou que os plugues das amostras A15 e A16 apresentaram pequenas fissuras. Desta forma, novas amostras de formato cúbico foram medidas para A15 e A16, sendo esses valores explanados no quadro abaixo. Esta pode ser a razão pela qual o resultado experimental de permeabilidade obtido para a amostra A16 não seja tão maior, quanto os resultados que os modelos sugerem. Assim também o valor experimental da amostra A14, a qual teve os menores valores estimados pelos modelos analisados na presente dissertação, é até mesmo maior do que o valor medido para A16. Talvez A14 apresentasse fissuras na amostra de plugue que a tomografia computadorizada não tenha identificado. Assim é importante estar ciente que a análise experimental de permeabilidade para essas amostras de rochas selantes são de muito difícil manuseio.

As nove rochas selantes estudadas no presente trabalho tiveram seu valor de permeabilidade estimado utilizando-se as equações (56) e (57). A constante utilizada na equação C-K foi aquela ajustada por Yang & Aplin, igual a 1000 para valores de permeabilidade vertical. A FIGURA 43 mostra que a tendência entre os modelos de permeabilidade são similares para as nove amostras, apenas Carman-Kozeny fornecem valores de permeabilidade maiores. A média dos valores do modelo C-K é de $6,10 \times 10^{-22}$ ao passo que a média dos valores obtidos pelo modelo “Série-Paralelo” De Gaspari 2006 é de $1,12 \times 10^{-22}$, seis vezes menor. Conforme pode ser observado no QUADRO 9, os valores de permeabilidade medidos por outros autores são maiores que os valores estimados e também que aqueles mensurados para as rochas do presente trabalho. Desta forma, acredita-se que as rochas selantes analisadas sejam rochas com muito baixa permeabilidade, o que é um ponto positivo no quesito eficiência de selagem.

QUADRO 9 – Valores de permeabilidade.

PERMEABILIDADE [m ²]							
Amostra	Experimental (Petrobras)	Modelo		Outros Trabalhos com Rochas Selantes	Literatura		
		Carman- Kozeny	Série- Paralelo		Schlömer & Krooss 1997	Yang & Aplin 2007	Mallon & Swarbrick 2008
A41		1,76 x 10 ⁻²²	3,36 x 10 ⁻²³		<1,0 x 10 ⁻²¹ – 4,3 x 10 ⁻¹⁸	2,4 x 10 ⁻²² – 1,6 x 10 ⁻¹⁹	2,0 x 10 ⁻²² – 5,8 x 10 ⁻²⁰
A42		4,46 x 10 ⁻²³	1,06 x 10 ⁻²³				
A47		6,44 x 10 ⁻²³	1,72 x 10 ⁻²³				
A49		2,25 x 10 ⁻²³	3,48 x 10 ⁻²⁴				
A57		4,92 x 10 ⁻²³	7,47 x 10 ⁻²⁵				
A14	3,7 x 10 ⁻²³	4,09 x 10 ⁻²⁴	9,47 x 10 ⁻²⁷				
A15	1,2 x 10 ⁻²³	1,05 x 10 ⁻²²	1,32 x 10 ⁻²³				
A16	3,6 x 10 ⁻²³	4,96 x 10 ⁻²¹	9,14 x 10 ⁻²²				
A17	6,62 x 10 ⁻²²	7,06 x 10 ⁻²³	1,26 x 10 ⁻²³				

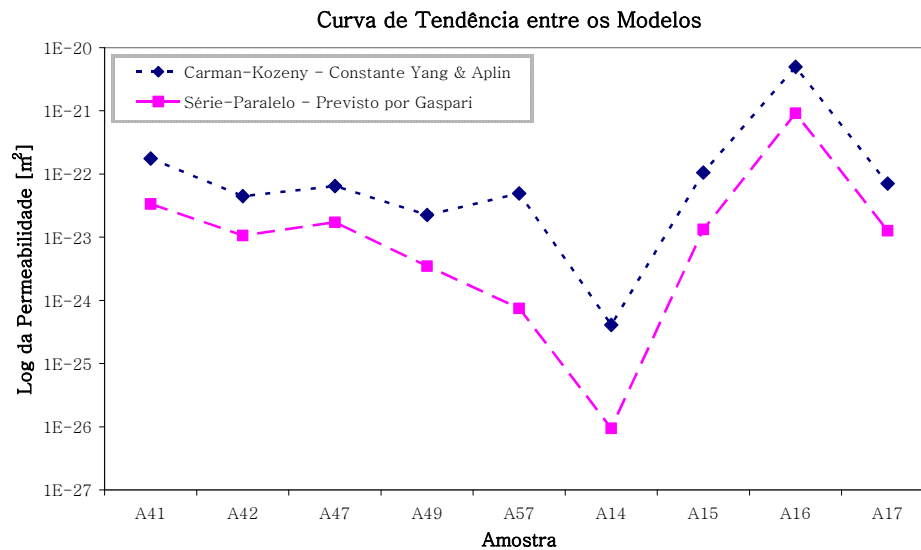


FIGURA 43: Curva de tendência dos valores de permeabilidade (log) entre os modelos.

Capítulo 7. Conclusões e Sugestões

Na presente dissertação analisaram-se nove rochas selantes de diferentes campos geológicos brasileiros, cedidas pelo CENPES/Petrobras. O estudo realizado mostra que é possível a obtenção de porosidade e distribuição de tamanho de poros total em rochas selantes, combinando-se as técnicas experimentais adsorção gasosa de nitrogênio (AGN_2) e porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM). Além disso, a área superficial específica – parâmetro importante na caracterização morfológica dessas rochas – foi mensurada satisfatoriamente utilizando-se a equação BET associada aos dados de adsorção gasosa. Desta forma, estimou-se valores de permeabilidade intrínseca para as nove rochas selantes analisadas. Esses resultados foram comparados com valores reportados na literatura para esse tipo de material e também, com os valores experimentais de permeabilidade “*pressure pulse-decay*” medidos em quatro das nove amostras estudadas.

Pelo uso de PIM, aplicando-se pressões de até 210 MPa, foi possível observar que as rochas selantes apresentam um grau de formações de poros com-garganta considerável, uma vez que pelo menos 50 % do volume de mercúrio intrudido permanece aprisionado na microestrutura da maioria das rochas após a extrusão, conforme discutido no Capítulo 6.2. Através dos dados PIM – associados à equação de Washburn – mensurou-se a DTP e o volume de poros acumulados para diâmetros variando entre 60 Å e 100 µm. Neste intervalo, as rochas analisadas tiveram o volume de poros variando entre 0,0021 e 0,0401 cm³/g. Os resultados DTP mostram que em todas as amostras, a região entre 60 e 1000 Å contribui significativamente para o aumento no volume de poros e que a maioria das amostras é formada por curvas DTP polimodais. Apenas A16 parece ser formada por uma curva unimodal, responsável pelo maior acúmulo de volume poroso entre as amostras analisadas. A14 e A57, por outro lado, acumulam o menor volume de poros – 0,0021 e 0,0044 cm³/g, respectivamente. Os valores de densidade aparente seca também foram mensurados por PIM e variaram entre 2,41 e 2,83 g/cm³ para as nove rochas analisadas. Desta forma a faixa de porosidade medida por PIM foi de 0,57 – 9,66 %, conforme discutido no Capítulo 6.3.2.

Através dos ensaios de adsorção gasosa N_2 a 77 K, mensurou-se isotermas de adsorção/dessorção para as nove rochas selantes em estudo. Pelas isotermas foi possível, além da obtenção de área superficial específica BET e da DTP na faixa dos 20 aos 600 Å,

avaliar-se a organização estrutural dos poros. Mesmo as amostras apresentando diferentes quantidades adsorvidas de gás, todas mostram isotermas irreversíveis (presença do fenômeno de histerese associada a condensação capilar em mesoporos) e não podem ser enquadradas em um tipo específico da classificação IUPAC (SING et al., 1985). A parte inicial das isotermas corresponde ao Tipo II, característico de sólidos não-porosos, ao passo que a parte com presença de histerese é característica de isotermas do Tipo IV. Entretanto, rigorosamente as amostras não seriam do Tipo IV já que a adsorção para valores maiores de P/P_o é ilimitada. Quanto à classificação do laço de histerese, exceto para A16, todas as rochas analisadas são do tipo H4, cujas curvas de adsorção/dessorção são paralelas e horizontais ao eixo P/P_o . O Tipo H4 é característico de poros em formato de fenda (placas paralelas) de grãos finos, uma vez que o comportamento horizontal ao eixo de pressões relativas indica o caráter de isoterma do Tipo I (presente em sólidos microporosos). A amostra A16 apresenta histerese do Tipo H3 (curvas adsorção/dessorção paralelas e horizontais ao eixo de pressões relativas). De acordo com GROEN et al., 2003, os Tipos H2, H3 e H4 são previstos em casos de DTP randômica, de poros interconectados, o que confirma a estrutura anisotrópica nas rochas selantes analisadas. Os valores de porosidade mensurados por AGN_2 compreendem a faixa de 0,35 a 4,75 %. Essa faixa de valores é menor que aquela obtida por PIM porque PIM alcança poros maiores, que quando presentes na microestrutura material são os principais responsáveis pelo aumento no volume de poros. Desta forma o interesse na junção das duas técnicas.

A metodologia utilizada para a obtenção da DTP e porosidade totais em rochas selantes considera que poros menores medidos em AGN_2 , devam ser somados daqueles maiores medidos em PIM. Desta forma, para obter-se a porosidade total em rochas selantes, volumes de poros acumulados medidos por AGN_2 foram acrescidos de volumes medidos por PIM. A região de tamanho de poros entre 60 e 600 Å é medida pelas duas técnicas, por isso optou-se pela intersecção entre as declividades de volume acumulado em PIM e em AGN_2 , o tamanho de poros onde as duas curvas deveriam ser somadas. Os resultados obtidos confirmam que em amostras de rochas selantes as duas técnicas são complementares, pois essas rochas apresentam volume poroso considerável na região de 20 a 1000 Å. Entretanto, conforme discute-se no item 6.3.3, para as amostras A41 e A14, a junção das duas curvas fornece um volume poroso menor, que o volume medido por PIM. Esse fato pôde ser atribuído à existência de muitos poros “com-garganta” nessas amostras

que nos ensaios PIM estão sobreestimando o volume dos poros menores em detrimento dos maiores; outra explicação seria a heterogeneidade entre as amostras analisadas em PIM e AGN_2 , uma vez que as amostras de cada rocha selante para os dois ensaios nunca foram exatamente a mesma, sempre uma parte de outra amostra coletada de um testemunho. Além disso, a massa utilizada nos testes de adsorção é na ordem de seis vezes menor que as analisadas em PIM, o que pode estar gerando alguma incerteza em A41 e A14. Desta forma, os resultados obtidos da combinação PIM e AGN_2 podem não estar fornecendo os valores de porosidade totais para essas amostras. Após intersecção das curvas obtidas pelas duas técnicas, a faixa de porosidade obtida para as nove amostras analisadas, foi de 0,33 a 10,45 %, conforme mostrado no Quadro 7 da seção 6.3.3.

Os valores de superfície específica interna (S_o) foram mensurados por PIM e por AGN_2 para todas as amostras disponíveis. As superfícies específicas medidas com o auxílio da equação BET são maiores que os valores obtidos por PIM em todas as rochas. Isto é explicado porque o método BET considera a camada de gás adsorvida em toda a estrutura porosa do material, incluindo os menores poros que em grande quantidade são os principais responsáveis pelo aumento no valor de S_o . Ao passo que PIM, no presente trabalho, mensurou S_o apenas para os poros com diâmetros de até 62 Å. A média de valores encontrados para S_o foi de 2,69 m²/g e 11,78 m²/g, respectivamente para PIM e AGN_2 . Os valores mensurados por BET estão de acordo com outros relatados na literatura para esse tipo de material.

A previsão da permeabilidade intrínseca, conforme discute-se no Capítulo 6.5, demonstrou que os resultados obtidos pelos modelos de Carman-Kozeny e “Série-Paralelo” De Gaspari 2006, divergem um pouco dos resultados experimentais para as quatro amostras analisadas por PPD. Para A14 em especial, essa diferença chega a duas casas decimais. Também quando comparados a valores reportados na literatura, os valores de permeabilidade previstos pelos modelos são menores. Uma razão possível para este fato pode ser a imprecisão nos resultados experimentais, por exemplo, o valor para a amostra A14 é mais alto que para A16; outra explicação seria que as técnicas utilizadas no presente trabalho talvez não tenham mensurado por completo a porosidade e a S_o , conforme dificuldade encontrada principalmente para a amostra A14. De qualquer forma, através dos resultados encontrados para a maioria das amostras de rochas selantes analisadas, conclui-

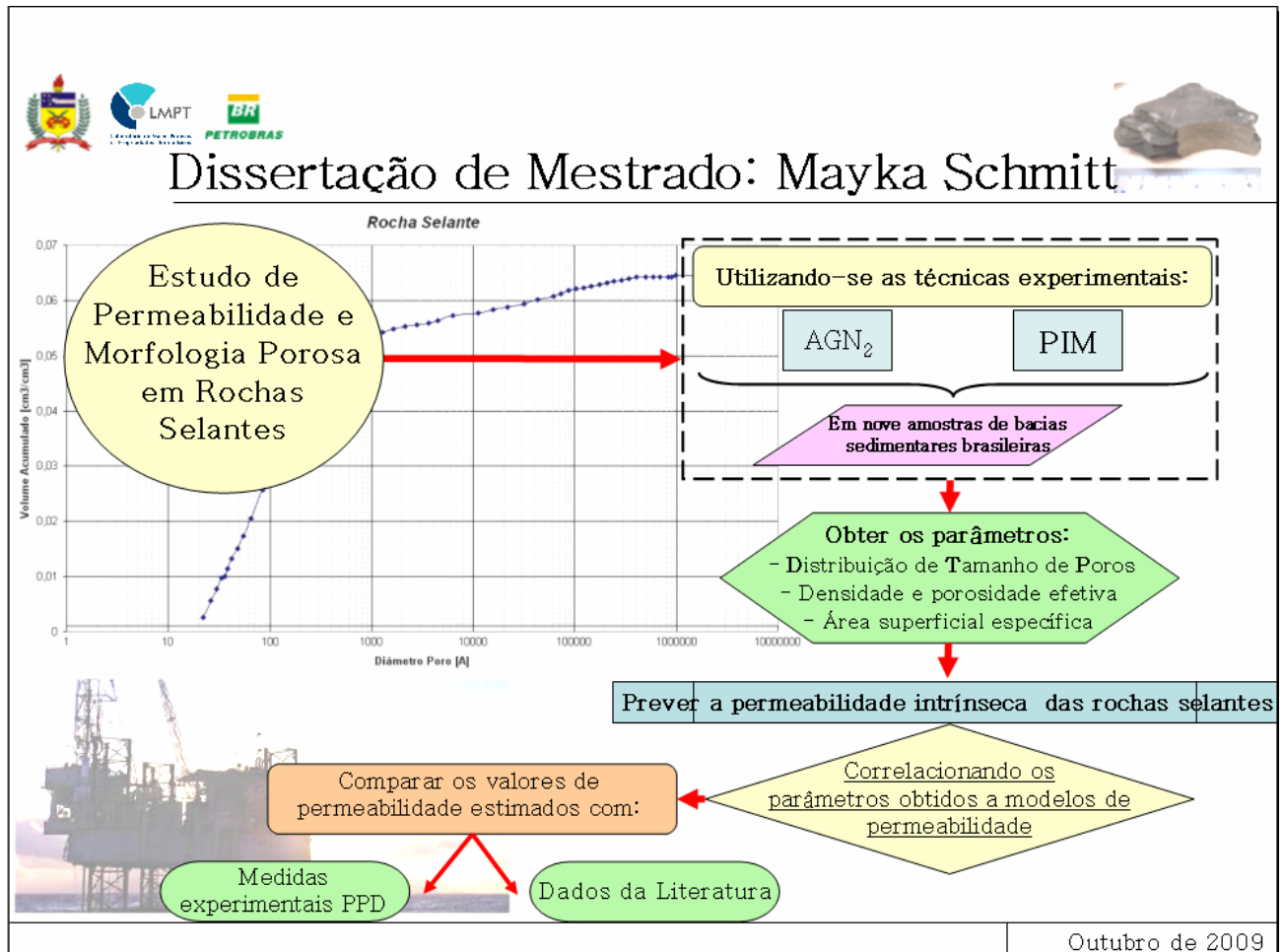
se que são rochas cujos valores de permeabilidade são muito baixos, menores do que 10^{-21} m^2 , o que é um ponto positivo no quesito eficiência de selagem dessas rochas.

A investigação do espaço poroso em rochas selantes ainda é bastante carente. Por isso, a presente dissertação buscou contribuir com informações que sejam utilizadas como base para a estimativa na eficiência de selagem dessas rochas. Conforme se descreve na justificativa deste trabalho, essas informações são essenciais no monitoramento de poços de gás e petróleo, projetos de acúmulo de CO_2 e armazenamento de lixo radioativo. Para a continuidade desses estudos, ficam as sugestões da autora:

- Estudo de porosidade nessas rochas selantes utilizando-se picnometria com gás Hélio;
- Estudo de adsorção gasosa nessas rochas utilizando-se outros gases como dióxido de carbono, argônio, entre outros, uma vez que o tamanho da molécula de gás é significativo quando estruturas porosas muito finas são analisadas. Além disso, sabe-se que CO_2 é bastante indicado para a caracterização de materiais microporosos.
- Estudo do efeito de interconectividade de poros utilizando-se a técnica PIM, conforme trabalho realizado por KAUFMANN et al., 2009.
- Análise de composição química (MEV, MET ou RMN) em rochas selantes. Conforme estudado por PAPE et al., 1999, a presença de minerais secundários como argila e quartzo, por exemplo, tende a modificar valores de permeabilidade nesses materiais.
- Conforme dificuldade encontrada em duas das nove amostras estudadas, talvez seja interessante o estudo de AGN_2 em rochas selantes, utilizando-se recipientes que acomodem quantidades maiores de amostras, uma vez que essas rochas são formadas de microestruturas bastante heterogêneas. Outra idéia seria utilizar essa mesma quantidade de amostra analisada em AGN_2 nos ensaios PIM. Assim, a diminuição das incertezas nas amostras dos ensaios.

Por fim, a idéia e contribuição do presente trabalho são resumidas no fluxograma abaixo:

Fluxograma do Trabalho:



Referências Bibliográficas

- AGOSTA, A.; PRASAD, M. & AYDIN, A. Physical properties of carbonate faults rocks, fucino basin (Central Italy): implications for fault seal in platform carbonates. *Geofluids*, Vol. 7, pp. 19–32, 2007.
- ARANOVICH, G. & DONOHUE, M. Analysis of Adsorption Isotherms: Lattice Theory Predictions, Classification of Isotherms of Gas–Solid Equilibria, and Similarities in Gas and Liquid Adsorption Behavior, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 200, pp. 273–290, 1998.
- ASAPTM 2020: Accelerated Surface Area and Porosimetry System. Disponível em: <http://www.importechnical.com/images/PDF/MicromeriticsASAP2020.pdf> Acessado em 3 de agosto de 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6023: Informação e documentação -- referências -- elaboração. Rio de Janeiro, ago. 2002. 24 p.
- BEAR, JACOB. Dynamics of fluids in porous media. New York: American Elsevier, 1972.
- BERG, R. R. Capillary pressures in stratigraphic traps. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 59, 939–956. 1975.
- BILLIOTTE, J.; YANG, D. & SU, K. Experimental study on gas permeability of mudstones, *Physics and Chemistry of the Earth*, Vol. 22, pp. 231–236, 2008.
- BOLÁS, H. M. N.; HERMANRUD, C. & TEIGE, G. M. G. Seal capacity estimation from subsurface pore pressures, *Basin Research*, Vol. 17, pp. 583–599, 2005.
- COLÉGIO WEB – A origem do petróleo. Disponível em: <http://www.colegioweb.com.br/geografia/a-origem-do-petroleo>. Acesso em: 14 jan. 2009.
- DAIGLE, H & DUGAN, B. Extending NMR data for permeability estimation in fine-grained sediments, *Marine and Petroleum Geology*, Vol. 26, pp. 1419–1427, 2009.
- DANIEL, R. F. & KALDI, J. G. Evaluating seal capacity of caprocks and intraformational barriers for the geosequestration of CO₂. *PESA Eastern Basins Symposium III*, September 2008.

- DE GASPARI, H. C. Caracterização de microestruturas porosas a partir da análise de imagens digitais: permeabilidade intrínseca e fator de formação. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2006.
- DEWHURST, D. N.; JONES, R. M. & RAVEN, M. D. Microstructural and petrophysical characterization of Muderong Shale: application to top seal risking, *Petroleum Geoscience*, Vol. 8, pp. 371-383, 2002.
- DQB – Faculdade de Ciencias Universidade de Lisboa. Disponível em:
<http://www.dqb.fc.ul.pt/cup/44383/Projectos-2006/FinalElisabeteFerreira.pdf>. Acessado em 12 de agosto de 2009.
- DULLIEN, F. A. L. Porous media fluid transport and pore structure. ACADEMIC PRESS, INC. San Diego, California, 1979.
- ECHEVERRÍA, J. C.; MORERA, M. T.; MAZKIARÁN, C. & GARRIDO, J. J. Characterization of the porous structure of soils: adsorption of nitrogen (77K) and carbon dioxide (273K), and mercury porosimetry, *European Journal of Soil Science*, Vol. 50, pp. 497-503, 1999.
- ESCOFFIER, S.; HOMAND, F.; GIRAUD, A.; HOTEIT, N. & SU, K. Under stress permeability determination of the Meuse/Haute-Marne mudstone, *Engineering Geology*, Vol. 81, pp. 329-340, 2005.
- FEDOR, F.; HÁMOS, G.; JOBBIK, A.; MÁTHÉ, Z.; SOMODI, G. & SZÚCS, I. Laboratory pressure pulse decay permeability measurement of Boda Claystone, Mecsek Mts., SW Hungary, *Physics and Chemistry of the Earth*, Vol. 33, pp. 45-53, 2008.
- FERNANDES, C. P. Caracterização morfológica de espaços porosos: reconstrução multiescala e simulação de processos de invasão de fluidos não-molhantes. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 1994.
- FERNANDES, C. P. Estudo dos processos de condensação e migração de umidade em meios porosos consolidados: análise experimental de uma argamassa de cal e cimento, Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Florianópolis, 1990.

- FERNANDES, C. P.; PHILIPPI, P. C. & GASPARI, H. C. Determinação da permeabilidade a partir da distribuição de tamanho de poros, 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Rio de Janeiro-RJ, 2003.
- FERREIRA, O. P. & ALVES, O. L. Ecomateriais: Desenvolvimento e Aplicação de Materiais Porosos Funcionais para Proteção Ambiental, Quím. Nova, Vol. 30, No. 2, 464-467, 2007.
- FERREIRA, C. R.; FERNANDES, C. P.; SCHMITT, M. & CUNHA NETO, J. A. B. Determinação da pressão de percolação em rochas capeadoras, 5º Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, Salvados-Bahia, 2008.
- GREGG, S. J. & SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, UK, pp. 313, 1982.
- GROEN, J. C.; PEFFER, G. L. A. A. & PÉREZ-RAMÍREZ, J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials: pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis, Microporous and Mesoporous Material, Vol. 60, pp. 1-17, 2003.
- HAO, S.; HUANG, Z.; LIU, G. & ZHENG, Y. Geophysical properties of cap rocks in Qiongdongnan Basin, South China Sea, Marine and Petroleum Geology, Vol. 17, pp. 547-555, 2000.
- HILDENBRAND, A.; SCHLÖMER, S. & KROOSS, B. M. Gas breakthrough experiments on fine-grained sedimentary rocks, Geofluids, Vol. 2, pp. 3-23, 2002.
- KATE, J. M. & GOKHALE, C. S. A simple method to estimate complete pore size distribution of rocks, Engineering Geology, Vol. 84, pp. 48-69, 2006.
- KATZ, A. J. & THOMPSON, H. Quantitative prediction of permeability in porous rock, Physical Review B, Vol. 34, pp. 8179-8181, 1986.
- KAUFMANN, J.; LOSER, R. & LEEMANN, A. Analysis of cement-bonded materials by multi-cycle mercury intrusion and nitrogen sorption, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 336, pp. 730-737, 2009.
- KRUK, M. & JARONIEC, M. Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements, Langmuir, Vol. 13, pp. 6267-6273, 1997.

- LI, S.; DONG, M.; LI Z.; HUANG S.; QING H. & NICKEL, E. Gas breakthrough pressure for hydrocarbon reservoir seal rocks: implications for the security of long-term CO₂ storage in the Weyburn field, *Geofluids*, Vol. 5, pp. 326–334, 2005.
- MALLON, A. J. & SWARBRICK, R. E. How should permeability be measured in fine-grained lithologies? Evidence from the chalk, *Geofluids*, Vol. 8, pp. 35–45, 2008.
- MIMBELA, R. R, F. Modelo Fuzzy para Predição Conjunta de Porosidade e Permeabilidade de Via Perfis Convencionais de Poço do Campo de Namorado – Bacia de Campos. Mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração – Universidade Estadual do Norte Fluminense – Laboratório de Engenharia e Exploração de ENEP, Macaé-RJ, 2005.
- MORROW, N. R. *Interfacial Phenomena in Petroleum Recovery*, MARCEL DEKKER, INC. New York, 1991.
- MURRAY, K. L.; SEATON, N. A. & DAY, M. A. Use of mercury intrusion data, combined with nitrogen adsorption measurements, as a probe of pore network connectivity, *American Chemical Society*, Vol. 15, pp. 8155–8160, 1999.
- NORDGÅRD BOLÅS, H. M.; HERMANRUD, C. & TEIGE, G. M. G. Seal capacity estimation from subsurface pore pressure, *Basin Research*, Vol. 17, pp. 583–599, 2005.
- NÚÑEZ, V. R. G. Deslocamento de Óleo em um Meio Poroso Através de Injeção de Emulsões Óleo-em-Água: Análise de Fluxo Linear. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da PUC-Rio, Rio de Janeiro – RJ, 2007.
- OKAMOTO, I.; LI X. & OHSUMI, T. Effect of supercritical CO₂ as the organic solvent on cap rock sealing performance for underground storage”, *ScienceDirect*, Vol. 30, pp. 2344–2351, 2007.
- PACHECO, A. C. Apostila: Introdução à geologia do petróleo, Engenharia de Minas UFBA. Disponível em : <http://www.ebah.com.br/geologiadopetroleo-pdf-pdf-a4045.html>. Acessado em 13 de maio de 2009.
- PAPE, H.; CLAUSER, C. & IFFLAND, J. “Permeability prediction based on fractal pore-space geometry, *Geophysics*, Vol. 64, No. 5, pp. 1417–1460, 1999.

PETRÓLEO E GÁS NATURAL. Disponível em:

http://ansatte.uit.no/kku000/webgeology/webgeology_files/brazil/oil_gas_pt_8_bra.swf.

Acessado em: 15 de janeiro de 2009.

PORCHERON, F. & MONSON, P. A. Modeling mercury porosimetry using statistical mechanics, *Langmuir*, Vol. 20, pp. 6482-6489, 2004.

ROCHA, C. L. Análise de Fronteiras de Reservatório de Petróleo Através de Geoquímica de Superfície e Mineração de Dados. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2005.

SAF – The University of Oxford Surface Analysis Facility Web Site. Disponível em:

<http://saf.chem.ox.ac.uk/Instruments/BET/scheme.jpg> Acessado em 16 de julho de 2009.

SCHLÖMER, S. & KROOSS, B. M. Experimental characterization of the hydrocarbon sealing efficiency of caps rocks, *Marine and Petroleum Geology*, Vol. 14, No. 5, pp. 565-555, 1997.

SCHMITT, M.; FERNANDES, C. P.; FERREIRA, R. C. & DA CUNHA NETO, J. A. B. Estudo da Morfologia de Rochas Capeadoras a Partir de Isotermas de Adsorção de Gás. V CONEM Bahia – BR, 2008.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J. & SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 57, pp. 603-619, IUPAC 1985.

SING, K. S. W. Characterization of porous materials: past, present and future, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 241, pp. 3-7, 2004.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B. & GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno, *Quím. Nova*, Vol. 24, pp. 808-818, 2001.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Rio de Janeiro – BR, Ed. Interciência: PETROBRÁS, 2004.

TIAB, D. & DONALDSON, E. C. Petrophysics: Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties. Gulf Publishing Company, Houston – TX, 1999.

- TISSOT, B. P. & WELTE, D. Petroleum Formation and Occurrence. Berlin – GE, Springer-Verlag, p.699, 1984.
- UNIVERSITY OF LEEDS – SMFL Pulse-Decay Gas Permeametry. Disponível em:
<http://www.see.leeds.ac.uk/sorby/webpages/gaspulsedecay.html>. Acessado em 17 de agosto de 2009.
- VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S. & BOAVENTURA, R. A. R. Chromium and zinc uptake by algae Gelidium and agar extraction algal waste: kinetics and equilibrium, Journal of Hazardous Materials, Vol. 149, pp. 643-649, 2007.
- WEBB, P. A. & ORR, C. Analytical methods in fine particle technology. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA USA, 1997.
- WOLF, F. G. Modelagem de interação fluido-sólido para simulação de molhabilidade e capilaridade usando o modelo Lattice-Boltzmann. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2006.
- XU, P. & YU, B. Developing a new form of permeability and Kozeny-Carman constant for homogeneous porous media by means of fractal geometry, Advances in Water Resources, Vol. 31, pp. 74-81, 2008.
- YANG, Y. & APLIN, A. C. Permeability and petrophysical properties of 30 natural mudstones, Journal of Geophysical Research, Vol. 112, 2007.

Apêndice A

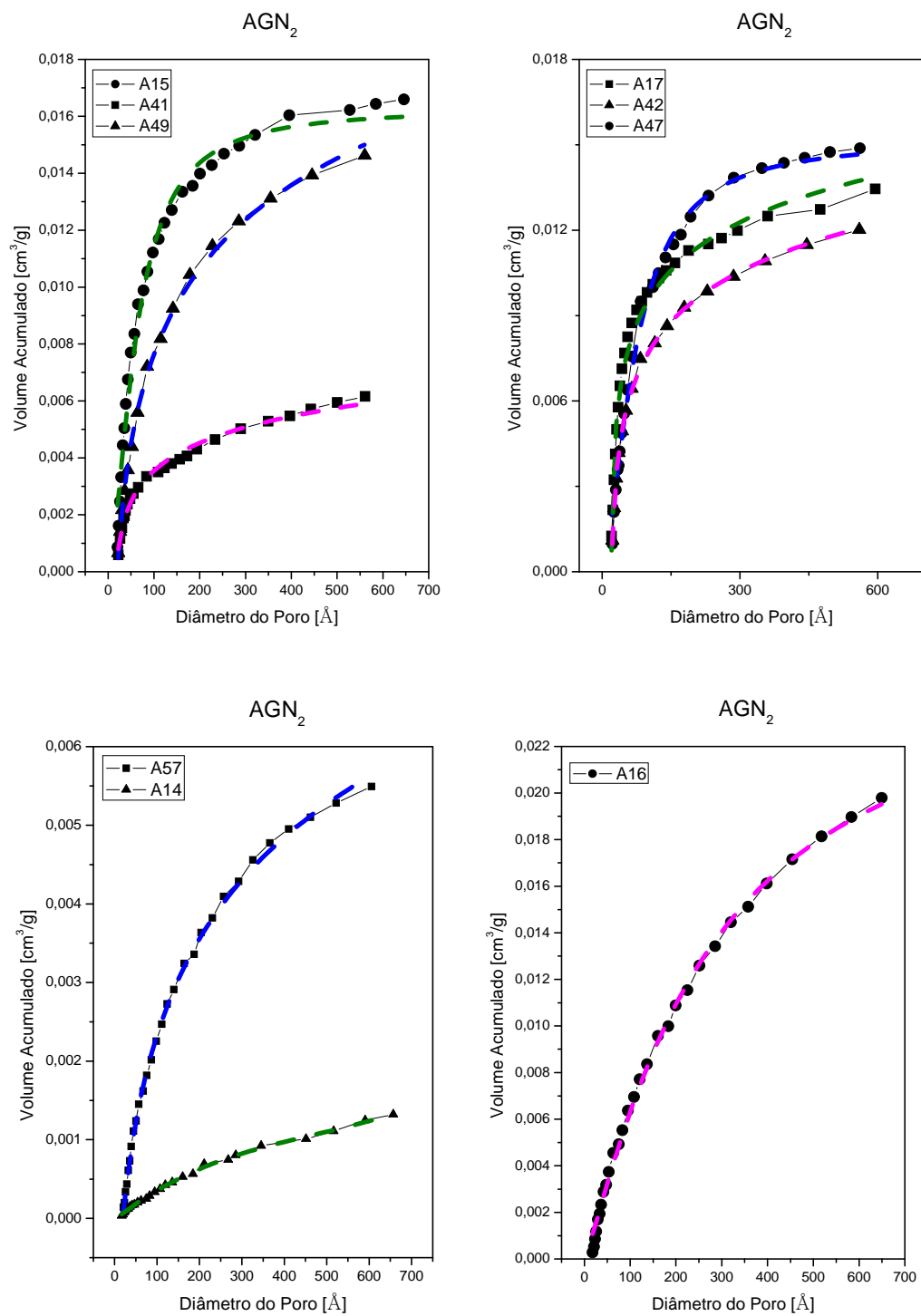


FIGURA A. 1 – Concordância entre pontos experimentais e as curvas ajustadas para os dados AGN₂.

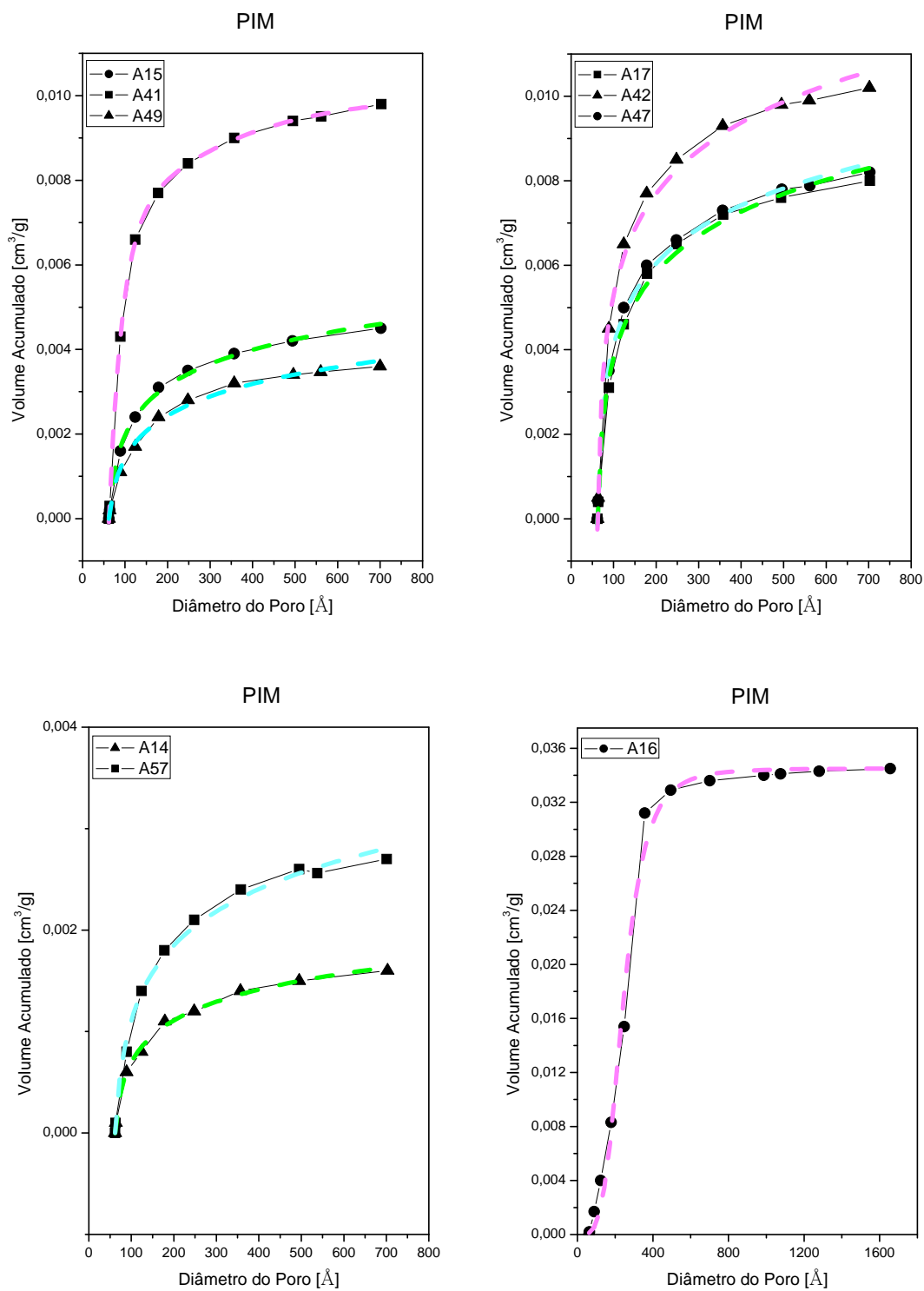


FIGURA A. 2 – Concordância entre pontos experimentais e as curvas ajustadas para os dados PIM.

Apêndice B

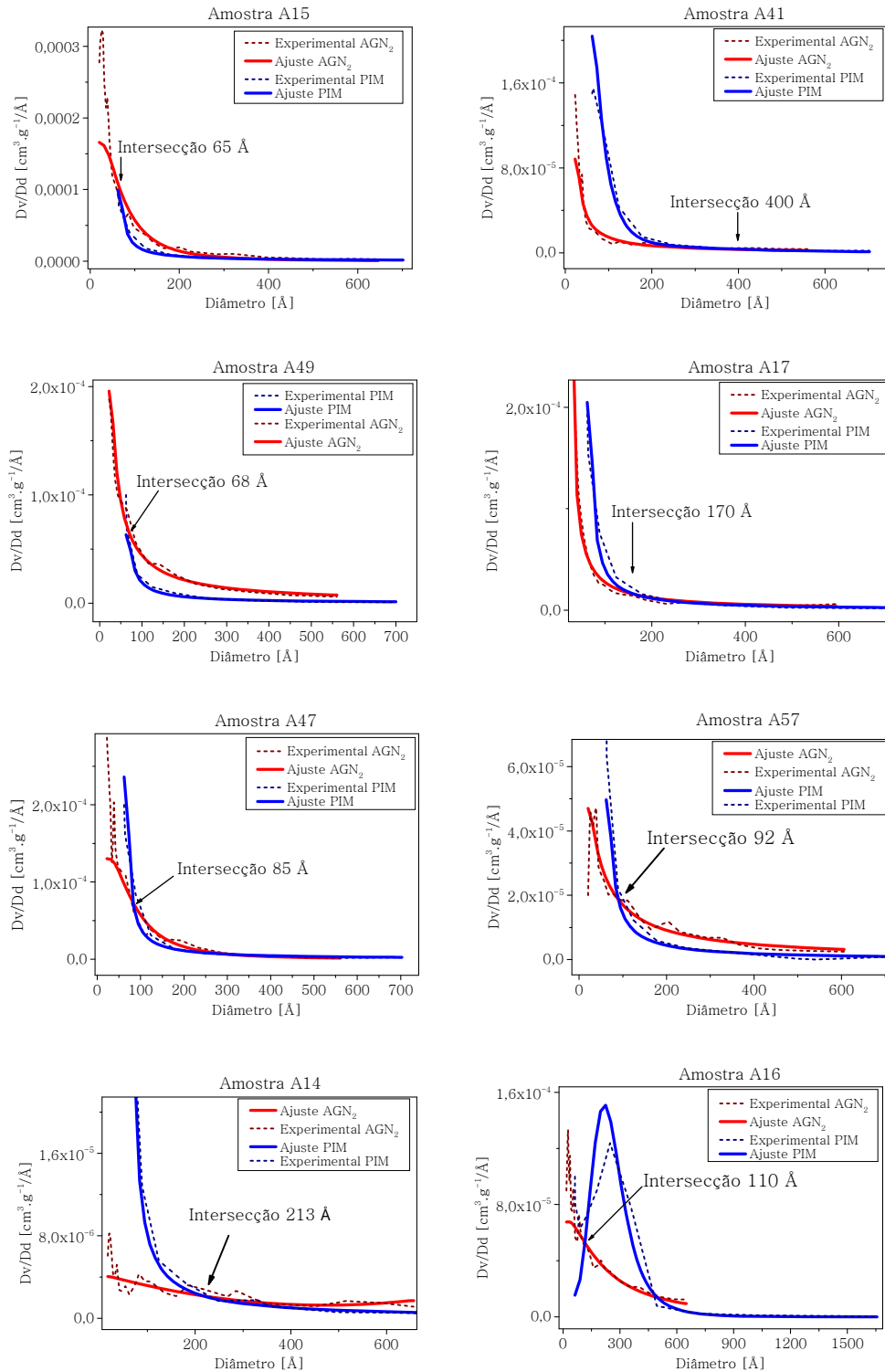


FIGURA B. 1 – Valores de diâmetros de poros onde as declividades AGN₂ e PIM se interceptam.

MORPHOLOGICAL STUDY OF SEAL ROCKS USING NITROGEN ADSORPTION ISOTHERMS AND MERCURY POROSIMETRY

Mayka Schmitt, maykadote@yahoo.com.br
Célio Peres Fernandes, celio@lupat.ufsc.br
José Antônio Bellini Cunha Neto, bellini@lupat.ufsc.br
Fabiano Gilberto Wolf, fgwolf@lupat.ufsc.br
Rafael Carlos Ferreira, rferr@lupat.ufsc.br

Abstract. The geometric and physical properties of the geologic materials, such as porosity and permeability, are important in various application fields and constitute technological and scientific interest. In the environmental field they are essential among others in the remediation studies of contaminated areas, in projects of subterranean arrangement for nuclear trash. For the petroleum industry, these properties are of interest since they are directly connected to the productivity and efficiency of a reservoir. If earlier the attention used to be centered in reservoirs rocks, today better knowledge in seal rocks is desired. In the petrological geology seal rocks (also called cap rocks) are designed by rocks with a highly decreased permeability that can constitute barriers to the migration of the petroleum. The main parameters associated to the permeability are the specific surface area, the size, form, orientation and interconnection of the pores. It is knowledgeable that cap rocks present a heterogeneous pore microstructure.

In the present work, the pore size distribution, cumulative pore volume and the specific surface area of seal rocks were measured using the adsorption gas technique and mercury porosimetry. The analyzed samples were provided by the Campos-Petropolis. The BET theory (Brunauer, Emmet and Teller) was utilized for the determination of the specific surface area and the B.H. model (Barret, Joyner and Hallenda) for the pore size distributions, both analyzed of the nitrogen gas adsorption. The results are presented, proceeding an analysis of the limitations involved in the used technique. Also, the data of the pore size distributions and of the specific surface area were evaluated in empirical equations as a way to estimate the intrinsic permeability of the seal rocks. These values can be compared in the future using direct measurements of the permeability in some analyzed samples.

Keywords: Seal rocks, N₂ adsorption, BET theory and B.H. model, intrinsic permeability.

1. INTRODUCTION

Seal rock is a formation with extremely low porosity and permeability overlying an oil or gas reservoir, and it constitutes the barrier against the volume flow of hydrocarbons into the upper layer. Although a seal rock can be considered as a seal to hydrocarbons, it is erroneous to regard it as a completely impermeable layer (Li et al 2005).

The behaviors of breakthrough capillary pressure and permeability define the sealing efficiency of cap rocks. Many works have been published in the way of measuring the seal rocks properties and efficiency with experimental determinations (Okamoto et al, 2005; Schlömer et al, 1997; Hao et al, 2000; Bolas et al, 2005 e Hildenbrand et al, 2002). The sealing properties are considered beneficial in the context of petroleum and natural gas (CH₄) exploration and also increasingly important in the search for repositories to sequester waste (radioactive and nonradioactive) as well as in the storage of anthropogenic CO₂ in the subsurface, e.g. saline aquifers, exploited gas reservoirs (Hildenbrand et al, 2002).

The information regarding the porous system geometry and the physical properties in cap rocks are still relatively poor. If earlier the attentions were centered in reservoirs rocks, today the focus shifted to obtaining better knowledge in seal rocks. The wide mineralogical range of compositions adds a relevant problem in the quantitative evaluation and prediction of the stamping efficiency. Pope et al (1999), for example, reported that drastic permeability reductions result from the growth of minute amount of secondary clay minerals on quartz grains, since this changes the geometry of the hydraulic capillaries. They also relate it would be very difficult to explain the relationships between porosity (ϕ) and permeability (k) of different lithologies with a single empirical expression, however, most of them express: k as the product of ϕ and a size parameter, taken to different material. This size parameter may be grain diameter, pore radius, or the specific surface.

In recent works the permeability of seal lithologies were found to range from 16 down to 0.1 mDarcy (mDarcy = nanodarcy; 1 mDarcy = 10^{-10} Darcy = 10^{-14} m²) (Schlösser et al, 1997). Yang and Apin (2007) measured for 30 natural mudstones the vertical permeability ranging from 160 to 0.24 mDarcy.

Usually the microstructure of cap rocks is highly complex, very anisotropic and contains very small pore diameters (in Angstroms order). Therefore cap rocks morphology is difficult to characterize, making it necessary to use different methods that are complementary. Thereby it is usual to connect Mercury Intrusion and Gas Adsorption analyses. The first one is usable for the investigation in mesoporous whereas the second one is more fitted for the microporous analyses. Moreover, Hg porosimetry uses high pressures which may have some interference with the microstructure of the measured material.

We aimed to determine the distribution of the pore sizes in cap rocks by combining N₂ adsorption and mercury porosimetry to estimate the intrinsic permeability. For that an investigation of the pore size distribution range 20Å to 600Å with N₂ adsorption isotherms data and 600 Å to 500000Å with Mercury porosimetry will be done. The experimental determination of the adsorption isotherms correlated with an adsorption theory permits to obtain knowledge over the total specific surface area in a porous rock. Usually BET (Brunauer-Emmett-Teller) is used for that. Also, in association with the B.H. (Barret, Joyner e Hallenda) approach, the adsorption isotherms allow the determination of the pore size distributions. The Hg porosimetry statistics in combination with the Washburn equation also permit to calculate the pore size distribution of bigger pores. Five samples were investigated in this work originating from dissimilar wells and depth in Brazilian field. The samples were provided by Campos/Petropolis. The pore size distribution and surface area are parameters related to the material permeability, so several model and empirical equations have already been proposed in order to measure the permeability. In the present investigation, the specific surface area and pore size distribution are used in the Kozeny-Carman equation to predict the absolute cap rocks permeability.

2. THEORY

2.1. Adsorption isotherms

As mentioned previously, adsorption isotherms are adequate for inquiries concerning the spectrum of small pores as in the range of Angstroms (Fernandes, 1990).

Quantities of molar gas adsorbed by a solid at a given temperature as a function of the gas pressure create the adsorption isotherms. By convention, it is usual to express the amount of adsorbed gas being the volume of gas V_a in STP - Standard Temperature and Pressure conditions (0 °C and 76 000rt), whereas the gas pressure is expressed as relative pressure P/P_0 , i.e., the relation between the absolute air pressure and the saturation vapor pressure of the gas at the used temperature.

In such an experiment the material actually adsorbed by the solid (the adsorbent) is termed the adsorbate, in contradistinction to the adsorptive which is the general term for the material in the gas phase which is capable of being adsorbed. The adsorption is brought about by the forces acting between the solid and the molecules of the gas (Gregg, 1983).

The theories aiming to describe the adsorption phenomenon were conceived in the 20th century; the Langmuir theory (1918) being pioneer. At present times, the most usual theories are the BET and GAB (Fernandes, 1990). The BET and B.H. theories are explained in the following since these were the ones utilized in this work.

2.2. The BET theory

In the BET (Brunauer, Emmett e Teller) theory (1938) occurs physical adsorption of gas on a solid surface and it serves as the basis for an important analysis technique for the measurement of the specific surface area of a material. The concept of the theory is an extension of the Langmuir theory, which is a theory for monolayer molecular adsorption, to multilayer adsorption with the following hypotheses: (a) gas molecules physically adsorb on the surface of pores (considered cylinders) in layers infinitely; (b) there is no interaction between each adsorption layer; and (c) the Langmuir theory can be applied to each layer.

The BET equation which describes the amount of adsorbed gas as a function of relative pressure is given by:

$$V = \frac{V_m}{C} \frac{C P / P_0}{(1 - P / P_0)(1 - P / P_0 + C P / P_0)} \quad (1)$$

where V is the volume of adsorbed gas for each experimental pressure, V_m is the volume of the monolayer recovering the solid surface and C is a constant related to the energetic of the system and is governed by the statistical division of Maxwell-Boltzmann:

$$C = \exp \left[\frac{E_a}{RT} \right] \quad (2)$$

where E_a is the latent heat of vaporization, R is the ideal gas Constant and T is the Kelvin temperature.

2.3. The B.H. (Barret, Joyner and Hallenda, 1951) model

The BET theory treats purely the superficial adsorption phenomena. In a porous framework beyond the superficial gas adsorption the capillary condensation is current. In fact, the amount of gas for a given relative pressure is composed by the volume adsorbed in the walls more than by the capillary-condensed gas in the pore of material. For a given pore

radius as predicted by Kelvin equation (see Fernandes, 1990) there is a critical value for the relative pressure below which exist only adsorbed gas layers and above which the pore is completely filled with capillary-condensed gas.

Many procedures were proposed for calculating the pore size distribution from the N_1 isotherms over the period between 1945 and 1970 (Yang, 2003). The method proposed by Barret, Joyner and Halenda (1951), known as the BJH method, continues to be used today. The BJH approach separates quantitatively the amount of adsorbed gas from the capillary-condensed. Thereby, the following hypotheses are considered:

- The "pore-throat" formation (see Fig. 1) is not present.
 - The porous framework is considered to be formed by cylindrical pores with different radii, all pores are non-intersecting.
 - Hemispherical meniscus with zero contact angle or complete wetting in the limit of capillary condensation or evaporation.
- Hence, the BJH method does not count the hysteresis loop of the isotherm.

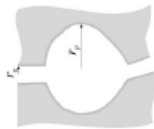


Figure 1. Scheme of a "pore-throat" formation, where r_s is the pore throat radius (Fernandes, 1990).

According to Fernandes (1990), the mathematical approach of BJH is concisely explained:

It is supposed that a porous framework with cylindrical pores is exposed to incremental relative pressure, changing P/P_0 to $P/P_0 + \Delta P/P_0$. When that occurs, a class of pores ranging from radius r to $r + \Delta r$ will be filled by capillary-condensed gas, in agreement as Fig. 2.

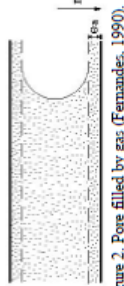


Figure 2. Pore filled by gas (Fernandes, 1990).

That means all pores from this class (r to $r + \Delta r$) have a nucleus in their center with radius $r - e_s$ which is able to capture a capillary meniscus for the relative humid $P/P_0 + \Delta P/P_0$.

The amount of capillary-condensed gas, $\Delta \theta_{cap}$, is given by:

$$\Delta \theta_{cap} = \frac{\Delta S}{2} (r - e_s) \quad (3)$$

ΔS is defined as the surface area of this class of pores and $r \gg e_s$.

The pores with radius bigger than this class will have just an increase in the adsorbed layer, since $P/P_0 + \Delta P/P_0$ is not enough to incite the capillary condensation, (Fig. 3).



Figure 3. Increase in thickness of gaseous layer adsorbed in the pores which the radius is bigger than $P/P_0 + \Delta P/P_0$ (Fernandes).

Supposing that N pores with radius r_1, r_2, \dots, r_N , are the pores whose radii evoked an increase of the thickness of the adsorbed layer, so the volume associated to the addition $\Delta \theta_s$ in the adsorbed layer is:

$$\Delta \theta_s = \pi \left\{ (r - e_s)^2 - [(r - e_s) - \Delta e_s]^2 + \dots + (r_{N-1} - e_s)^2 - [(r_{N-1} - e_s) - \Delta e_s]^2 \right\} \quad (4)$$

Considering that the adsorbed layer was assumed to be just a function of relative pressure, independently of radius pore, the Equation (4) can be written as:

$$\Delta \theta_{s,p} = \Delta \theta_s S(r) \quad (5)$$

where $S(r)$ is the cumulative pore surface with a radius bigger than r .
Consequently the total increase $\Delta \theta$ related to the incremental $\Delta P/P_0$ will be:

$$\Delta \theta = \Delta \theta_{cap} + \Delta \theta_{s,p} = \frac{\Delta S}{2} (r - e_s) + S(r) \Delta e_s \quad (6)$$

In this work the BET equation as well as the BJH method, are operated in the computational code of the utilized equipment so the dates can be automatically extracted.

2.4. The Kozeny-Carman (K-C) equation

The Kozeny-Carman equation is a widely used relationship for permeability estimates (Schlömer et al, 1997). The equation relates the permeability coefficient (k) to the porosity (ϕ) and the specific surface area (S) of the porous medium according to:

$$k = C_{KCS} \frac{\phi^3}{S^2 (1 - \phi)^2} \quad (7)$$

where k is given in $[m^2]$ and S in $[m^2 kg^{-1}]$. The used values for the Kozeny-Carman constant (C_{KCS}) was $5.10^{-13} [m^4 kg^{-2}]$ (Schlömer et al).

2.5. High pressure Hg porosimetry

Mercury porosimetry is built on an observation made by Washburn that the structure of porous solids could be characterized by forcing a nonwetting liquid (Hg) to penetrate their pores. The volume of mercury penetrating the pores can be measured as a function of the applied pressure, from which intrusion extrusion curves are obtained. The connection to the pore radius distribution is usually made by the Washburn equation (Porcheron et al, 2004):

$$D = \frac{4\gamma \cos \theta}{P} \quad (8)$$

where D is the pore diameter, γ is the Hg surface tension, θ is the contact angle and P is the applied pressure. A contact angle of 130° and a surface tension of $485 dyn/cm$ (Ross and Bustin) were used. For the present work, the apparent densities and the meso-macro porosities of the samples were calculated using Hg intrusion data.

3. EXPERIMENTAL PROCEDURE

3.1. Material and methods

The five samples used in this investigation originate from dissimilar wells and depth in Brazilian fields. The cap rocks samples were provided by Campos/Petrobras. For confidentiality matters the samples were named as S1, S2, S3, S4 and S5. The apparent density values were obtained from mercury intrusion data as listed in Tab. 1.

Table 1. Experimental results for apparent density obtained by mercury intrusion of the analyzed cap rocks.

Analyzed samples	Apparent density $[\text{cm}^3/\text{g}]$
S1	2.8677
S2	2.6564
S3	2.7051
S4	2.6852
S5	2.6678

3.2. Hg measurement procedure

Mercury porosimetry was performed to determine the apparent density as well as the meso- and macroporosity of the cap rocks, since porosity values derived from these measurements encompass only the volume of pores with larger equivalent radii (Schlumber et al., 1997).

Specimens from the five cap rocks were degassed during 24 h at 80 °C. In order to minimize surface effects the measurements were carried out with the maximal amount of material fitted in the penetrometer. The mercury intrusion data was collected on a Micromeritics® PoreSizer 9320 Series. The pressure of Hg was increased continuously from 0.003 to 201 MPa and the pore size distributions were determined using Equation (8). According to this equation the radius of pores accessible to mercury intrusion depends on the applied pressure.

The indirect estimate of the total porosity, including the microporosity derived from N_2 adsorption experiments, shall be discussed in the following.

3.3. N_2 adsorption analyses

Nitrogen adsorption at 77 K was done in a Micromeritics model TriStar 3000 V6.05 utilizing the static volumetric method. A known quantity of pure gas is usually admitted to a confined volume containing the adsorbent maintaining a constant temperature. As adsorption takes place, the pressure in the confined volume diminishes until equilibrium is established. The amount of gas adsorbed at the equilibrium pressure is given as the difference between the amount of gas admitted and the amount of gas required to fill the space around the adsorbent, i.e. the dead space, at the equilibrium pressure.

Cap rock samples of 0.7489 ± 0.2383 g were degassed at 573 K for 3 h, with a residual vacuum of about 50 mTorr. Adsorbed volumes were calculated using the liquid state densities for N_2 , 0.808 g/cm³.

The surface area of the samples was determined using the BET isotherm method, a reference monolayer density for this analysis was taken from a range of relative pressures from 0.06 to 0.20. The volume and pore size distribution in the diameter range of 20 Å to 560 Å were obtained by BJH approach using the adsorption isotherm curves.

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1. Isotherms of N_2 (77K)

Figure 4 shows the adsorption-desorption isotherms for N_2 at 77 K. The plots bring the adsorbed gas volume per volume of sample (both in cm³) as a function of the relative pressure (P/P_0). For this calculation the apparent density values (Table 1) measured by mercury intrusion were considered. The close symbols represent the adsorption curves whereas the open ones stand for desorption. Although the five rocks differed in the amount of adsorbed gas their adsorption and desorption curves have a similar shape and did not strictly fall within any IUPAC classification group (Gregg & Sing, 1982). The initial part corresponds to type II, characteristic for non-porous or macroporous adsorbents, and represents unremitted monolayer-multilayer adsorption. The beginning of the almost linear middle section of the isotherm, is often taken to indicate the stage at which monolayer coverage is complete and multilayer adsorption is about to begin (Echeverría et al., 1999). However, the hysteresis loop in the multilayer range is a characteristic feature of mesoporous solids, indicating that connectivity has an effect on nitrogen desorption. In addition to the hysteresis due to finite connectivity, there is also a "single-pore" contribution to the hysteresis, due to a delay in capillary condensation during the adsorption process (Murray et al., 1999). A common feature of the hysteresis loops for the five rocks was that the desorption branch closed at a similar pressure ($P/P_0 = 0.42$). The point of closure is attributed to surface tension of the liquid adsorbed reaching an unstable state at a specific pressure (Echeverría et al., 1999).

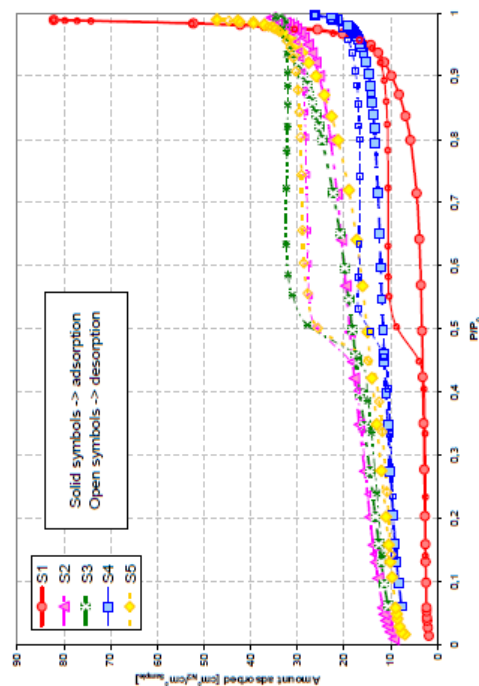


Figure 4. N_2 adsorption-desorption isotherms for the analyzed cap rocks.

The surface area determination was done using the BET method. The values obtained for S1, S2, S3, S4 and S5 were respectively: 3.2734 m² g⁻¹, 19.2260 m² g⁻¹, 17.4410 m² g⁻¹, 12.4153 m² g⁻¹ and 13.5726 m² g⁻¹. Table 2 compares the surface area values for this work and the values found in the literature. It can be seen that the values are in the same order. Sample S1 presents the smallest value for the surface area and also the least adsorbed gas. This suggests that beyond S1 having a low porosity value it also does not have a big amount of small pores. On the other hand, it is expected S2 has a bigger amount of small pores.

Table 2. Surface area values in cap rocks.

Surface area [m ² g ⁻¹]	Smallest value	Biggest value
In this investigation	3.2734	19.2260
Yang and Ajlun	2.6000	73.1000
Schlumber and Kovacs	1.4700	26.7500

4.2. Pore size distributions analyses

Pore size calculations for determination of the total size distribution in cap rocks could be performed with N_2 adsorption isotherm and mercury intrusion (Fig. 5). Just the adsorption curve was chosen because of the hysteresis loop, since pores of a specific size are filled at higher pressures and emptied at lower pressures. The size distribution between approximately 20 Å to 560 Å range was determined with the BJH approach with the adsorption data; the distribution above this range was provided by mercury intrusion. From Fig. 5 it is possible to see that for all samples; it was possible to identify a region of mean value of distribution, not having a unique and defined value. Except for S4, all samples have a bigger contribution for the porosity value in the microporous range. S1 presented the smallest cumulative pore volume whereas S4 cumulated the highest amount. The porosity values obtained for the samples are explained on Tab. 3.

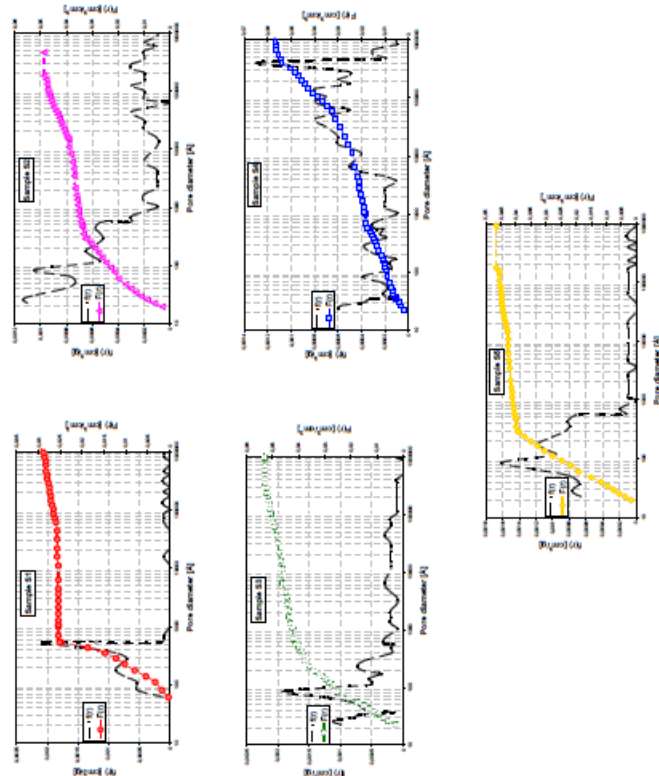


Figure 5. Pore size distribution (-) and cumulative pore volume (symbols) for the investigated cap rocks using N_2 adsorption and Mercury intrusion data.

The curves showed in Fig. 5 provide complementary information where the complete range of pore size distribution is given. Having also the surface area values it was possible with Equation (7) to estimate the intrinsic permeability for the investigated cap rocks. Table 3 shows these results and the morphology characterization for the present work. Table 4 gives the comparison of permeability results and the literature values. As can be seen our estimations using K-C equation are highly agreeing with the values obtained in previous studies.

Table 3. Porosity, permeability and mean pore size data for cap rock samples investigated during this study.

Sample	Depth [m]	N_2 adsorption Surface area [m ² /g]	N_2 adsorption Porosity [%]	Mean pore diameter [Å]	K-C estimation Permeability [mD]
S1	270	3.2734	2.97	300-500	3.1499×10^{-20}
S2	4410	19.2260	4.59	20-100	1.0149×10^{-20}
S3	4890	17.4410	5.02	50-100	1.2867×10^{-20}
S4	4410	12.4153	5.55	300000-500000	2.6786×10^{-20}
S5	4990	13.5726	4.48	50-100	2.0152×10^{-20}

Table 4. Values of intrinsic permeability in cap rocks.

Permeability [mD]	Range of values
In this work	3.1499×10^{-20} - 2.6786×10^{-20}
Yang and Apin	1.8000×10^{-19} - 8.6000×10^{-20}
Schlömer and Kroos	4.3250×10^{-19} - 1.8000×10^{-17}

5. CONCLUSIONS

To characterize the different ranges of porosity of cap rocks we tried to use complementary experimental techniques and methods of calculation. The combined use of N_2 adsorption and Hg porosimetry together with the BJH approach and the Washburn equation allowed us to obtain a global size distribution of rock porosity.

The cap rocks investigated were essentially mesoporous with volumes between 0.010 and 0.021 cm³ g⁻¹; the maximal range of pore distribution was found for S4 whereas other all samples were in the range 20 - 500 Å.

With the N_2 adsorption isotherm it was possible to calculate the BET surface area and assume the investigation of smaller pore size distributions, since the height of the required pressure for the Hg porosimetry in this pore range could modify the cap rocks structure.

The intrinsic permeability could be estimated by using K-C equation by means of morphological characterization investigated experimentally. The validity of these results can also be studied by using direct permeability measurements.

6. ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Capes/Petrobras for provide the samples and the N_2 (77K) analyses and CAPES for the financial support.

7. REFERENCES

Bolis H. M. N., Hemanud C. and Teige G. M. G., 2005, "Seal capacity estimation from subsurface pore pressures", Basin Research, Vol. 17, pp. 583-599.

De Gasperi H. C., Fernandes C. P., Philipp P. C. e Rodrigues C. R. O., 2005, "Determinação computacional da permeabilidade de rochas reservatório".

Edelevira, J. C., Mosera, M. T., Madkaria, C. and Garrido, J. J., 1999, "Characterization of the porous structure of soils: adoption of nitrogen (77K) and carbon dioxide (273K), and mercury porosimetry", European Journal of Soil science, SO, pp. 497-503.

Fernandes C. P., 1990, "Estudo dos processos de condensação e migração de umidade em meios porosos consolidados: análise experimental de uma argamassa de cal e cimento", Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica, Florianópolis.

Gregg S. J. and Sing K. S. W., 1982, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London, UK, 313 p.

Hao S., Huang Z., Lin G. and Zheng Y., 2000, "Geophysical properties of cap rocks in Qiongloung Basin, South China Sea", Marine and Petroleum Geology, Vol. 17, pp. 547-555.

Hildenbrand A., Schlömer S. and Kroos B. M., 2002, "Gas breakthrough experiments on fine-grained sedimentary rocks", Geofluids, Vol. 2, pp. 3-23.

Li S., Dong M., Li Z., Huang S., Qiang H. and Nickel E., 2005, "Gas breakthrough pressure for hydrocarbon reservoir seal rocks: implications for the security of long-term CO₂ storage in the Weyburn field", Geofluids, Vol. 5, pp. 326-334.

Murray, K. L., Seaton, N. A. and Day, M. A., 1999, "Use of mercury data, combined with nitrogen adsorption measurements, as a probe of pore network connectivity", Langmuir, Vol. 15, pp. 8155-8160.

Okamoto I., Li X., Okumura T., 2007, "Effect of supercritical CO₂ as the organic solvent on cap rock sealing performance for underground storage", ScienceDirect, Energy, Vol. 30, pp. 2344-2351.

Pape H., Clausen C. and Iffland J., 1999, "Permeability prediction based on fractal pore-space geometry", Geophysics, Vol. 64, No. 5, pp. 1417-1460.

Phug W.-J., Brunning J., 2007, "Capillary pressure for the sand-CO₂-water system under various pressure conditions. Application to CO₂ sequestration", ScienceDirect, Advances in Water Resources, Vol. 30, pp. 2339-2353.

Porcheron, F., Monson, P. A. and Thommes, M., 2004, "Modeling mercury porosimetry using statistical mechanics", Langmuir, Vol. 20, pp. 6482-6489.

Ross, D. J. K. and Bustin, R. M., 2008, "The Importance of Shale Composition and Pore Structure Upon Gas Storage of Shale Gas Reservoirs", Marine and Petroleum Geology, pp. 1-12.

Schlömer S. and Kroos B. M., 1997, "Experimental characterization of the hydrocarbon sealing efficiency of cap rocks", Marine and Petroleum Geology, Vol. 14, No. 5, pp. 565-555.

Taxeira V. G., Coutinho F. M. B. e Gomes A. S., 2001, "Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno", Química Nova ISSN 0100-4042, Vol. 24, No. 6.

Tab, d. and Donaldson, E. C. Permeability, Gulf Professional Publishing, Elsevier, MA, ISBN 0-7506-7711-2, 1999.

Yang R. T., 2003, "Adsorbents: Fundamentals and Applications", Ed. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, USA, 410 p.

Yang Y., and Apin A. C., 2007, "Permeability and petrophysical properties of 30 natural mudstones", Journal of Geophysical Research, Vol. 112, B03206.

8. RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are responsible for the printed material included in this paper.